

300038

100

# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

SZAKLAP  
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN  
THAN KÁROLY

KIADJA  
A MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
CHEMIAI SZAKOSZTÁLYA

SCHULEK ELEMÉR  
SZAKOSZTÁLYI ELNÖK

KÖRÖSY FERENC és TELEGDY-KOVÁTS LÁSZLÓ  
ALEI NÖKÖK

CSÜRÖS ZOLTÁN ERDEY GRÚZ TIBOR VASTAGH GÁBOR

INTÉZŐ BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTETTE

BASKAI ERNŐ

LIV. KÖTET.  
1948.

BUDAPEST  
MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY UTCA 16. SZ.)  
1948



## TARTALOM.

<i>Csűrös Zoltán, Richter Péter és Schön János:</i> Metil thio uracil kémiai viselkedése és néhány új származéka --- --- --- --- ---	1
<i>Csűrös Zoltán, Makádi József és Csók Tibor:</i> Szerves savak dekarboxilezése --- --- --- --- ---	9
† <i>Jendrassik Aladár és Dippold Anna:</i> Fluoridok meghatározása fotométerrel --- --- --- --- ---	19
† <i>Hertelendy László:</i> Fémek és ötvözetek oldásakor bekövetkező veszteségekről --- --- --- --- ---	26
<i>Bitskei József és Förhéncz Magdolna:</i> Nátriumszulfid és -polisulfid kéntartalmának meghatározása titrálással --- --- --- --- ---	36
<i>Dr. Vastagh Gábor és dr. Iván Éva:</i> Adatok a rómaiak téglamész habarcsának a kémiájához --- --- --- --- ---	42

## SZAKIRODALOM.

### Doktori értekezés

<i>Koltai György:</i> Oxidációs titrálások n/10 nátrium hipoklorit oldattal. Közli: <i>Szelényi Tibor</i> --- --- --- --- ---	45
---	----

### Könyvismertetés

<i>Lányi Béla:</i> Elektrokémia. I. kötet. — Közli: <i>Baskai Ernő</i> --- ---	46
Jelentés a szakosztály működéséről --- --- --- --- ---	47
Kiigazítás. --- --- --- --- ---	48



# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

SZAKLAP  
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN  
**THAN KÁROLY**

KIADJA  
A MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
CHEMIAI SZAKOSZTÁLYA

**SCHULEK ELEMÉR**  
SZAKOSZTÁLYI ELNÖK

**KÖRÖSY FERENC és TELEGDY-KOVÁTS LÁSZLÓ**  
ALELNÖKÖK

**CSÚRÓS ZOLTÁN      ERDEY GRÚZ TIBOR      VASTAGH GÁBOR**  
INTÉZŐ BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTETTE

**BASKAI ERNŐ**

LIV.

LIV. KÖTET.  
1948.

BUDAPEST  
MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
(BUDAPEST, VIII., ESZTERHAZY-UTCA 16. SZ.)  
1948







# TARTALOMJEGYZÉK.

## KÖZLEMÉNYEK.

<i>Baskai Ernő</i> : Hőszigetelő azbeszt bevonat készítése	73
<i>Bitskei József és Főrhéncz Magdolna</i> : Nátriumsulfid és -polisulfid kéntartalmának meghatározása titrálással	36
<i>Bitskei József és Petrich Károly</i> : Brazilin és szantalin mint oxidimetriás indikátor	69
<i>Csók Tibor</i> : L. <i>Csűrös Zoltán</i>	9
<i>Csűrös Zoltán, Richter Péter és Schön János</i> : Metil tio uracil kémiai viselkedése és néhány új származéka	1
<i>Csűrös Zoltán, Makádi József és Csók Tibor</i> : Szerves savak dekarboxilezése	9
<i>Dippold Anna</i> : L. <i>Jendrassik Aladár</i>	19
<i>Főrhéncz Magdolna</i> : L. <i>Bitskei József</i>	36
† <i>Hertelendi László</i> : Fémek és ötvözetek oldásakor bekövetkező veszteségekről	26
† <i>Hertelendi László</i> : Fém- és ötvözetminták előkészítése elemzésre; összeolvasztással végzett egyneműsítése	49
<i>Iván Éva</i> : L. <i>Vastagh Gábor</i>	42
<i>Jendrassik Aladár és Dippold Anna</i> : Fluoridok meghatározása fotométerrel	19
<i>László Antal</i> : Az acetilén konduktometrikus meghatározása	64
<i>Makádi József</i> : L. <i>Csűrös Zoltán</i>	9
<i>Mester László</i> : Flavon-glükozidok szintézise különleges helyzetű cukorkötéssel	58
<i>Petrich Károly</i> : L. <i>Bitskei József</i>	69
<i>Richter Péter</i> : L. <i>Csűrös Zoltán</i>	1
<i>Schön János</i> : L. <i>Csűrös Zoltán</i>	1
<i>Vastagh Gábor és Iván Éva</i> : Adatok a rómaiak téglamész habarcsának kémiájához	42

## SZAKIRODALOM.

### Bölcsész vagy műszaki doktori értekezés.

<i>Koltai György</i> : Oxidációs titrálások n/10 nátrium hipoklorit oldattal. Közli: <i>Szelényi Tibor</i>	45
--	----

### Könyvismertetés.

<i>Lányi Béla</i> : Elektrokémia. I. kötet. — Közli <i>Baskai Ernő</i>	46
<i>Sarudi Imre</i> : Szervetlen mennyiségi analízis. — Közli: <i>Rázsó László</i>	74
<i>Külgazítás</i>	48
<i>A Kémiai Szakosztály működése 1945—47 között a „Magyar Kémikusok Lapja” hasábjain</i>	
<i>Jelentés a Szakosztály működéséről</i>	47,
<i>Zárószó</i>	76







## Metil thio uracil kémiai viselkedése és néhány új származéka.

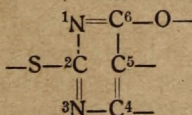
Csűrös Zoltán, Richter Péter és Schön János.

(A Műegyetem Szerves Kémiai Technológiai Intézetéből.)

A thio uracilok kémiája az elmúlt években egy nevezetes kemoterápiai újdonság kapcsán került napirendre: a thio karbamid, thio uracil és származékaik ugyanis a Basedow-kór hatásos gyógyszerének bizonyultak. Ebben különösen kitűnt a 2-thio 4-metil 6-oxi pirimidin, a metil thio uracil. A vegyületcsoport kémiai viselkedéséről szóló ismereteink meglehetősen hiányosak, annak ellenére, hogy különböző szerzők sok származékot állítottak elő. Éppen ezért munkánkknak kettős célja volt: egyfelől adatokat gyűjteni a thio uracilok kémiai természetéről, másfelől néhány, eddig ismeretlen származékot előállítani.

Az irodalomban ismertetett származékok természetük szerint három csoportba oszthatók:

- a 2-es és 6-os szén-atomon, kénen, ill. oxigénen kapcsolódó helyettesítéseket tartalmazó vegyületek (merkaptó és éter származékok).
- az 1-es és 3-as nitrogénen helyettesített vegyületek.
- a 4-es és 5-ös szén-atomon kapcsolódó származékok:



A thio uracil váza.

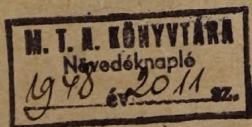
a) E csoport tagjait általában két úton állították elő: vagy a szubsztituenst már eleve tartalmazó kiindulási anyagokból szintetizálták a pirimidin-vázát, vagy a már előállított alapvegyületet módosították. (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8.)

b) Az ide tartozó vegyületek módosított kiindulási anyagokból szintetizált pirimidin származékok. Gyakori az az eset is, hogy az a) csoportba tartozó vegyület előállításánál a szubsztituens a kívánt helyről a szomszédos nitrogénre ugrott át. (9, 10, 11.)

c) Ide tartozik többek között munkánk alapanyaga, a metil thio uracil. Általában teljes szintézissel előállított vegyületek. (17, 18.)

Ritkább eset, hogy a kész thio uracil szén-atomjára kapcsoltak újabb csoportokat. (17, 18.)

Amint különböző szerzők műveiből kiderül, a metil thio uracil különböző típusú reakciókban vehet részt. Ennek alapján a vegyület jellemzé-





sei eltérők, sőt, egymásnak sokszor ellentmondók. Nem találunk olyan munkát, mely avval foglalkozna, milyen származékok állíthatók elő elvileg e vegyületből, milyen reakciók valószínűsége kicsi, milyen viselkedésre hajlamos a vegyület. Metil thio uracil Na-sójával (a továbbiakban: Na-só) kondenzált halogén származékok között nem találunk sav-kloridokat. Vitás, hogy a 2-es és 6-os kén, illetve oxigén fenolos-e, vagy alifás ketonol tautomériát mutat. Nem írnak le egyszerű származékokat: nem acetilezték, nem benzoilezték a vegyületet. Nem ismeretes, hogy öt leírt fémsón kívül alkot-e más fémekkel is sztabil sókat. Nem ismert az irodalom kondenzációs keton-reakciókat.

Tekintettel a fent ismertetett hiányosságokra, munkánk céljául azt tűztük ki, hogy származékok előállítása során támpontokat szerezzünk a vegyület kémiai karakterét illetően, megállapítva, milyen kémiai változásokra hajlamos és milyenekre nem. Sorra véve azokat a pontokat, melyek tekintetében nem alakult ki eddig egységes vélemény, illetve, amelyek még nyitva állnak, a munka vezérfonalául az alábbi pontokat tűztük ki:

1. Milyen típusú halogén származékokkal és milyen körülmények között kondenzálható?
2. A kén-atomon helyettesített metil thio uracil reakcióképessége a 6-os karbonil csoport enolizációja útján.
3. Előállítható-e acetil és benzoil származék?
4. Acetil és benzoil származékon kívül kondenzálható-e más sav kloriddal (pl. szulfo-klorid)?
5. Előállítható-e nitro-, ill. nitrozo-származék nitrálással, ill. nitrozálással?
6. Az irodalomban ismertetett néhány fémsón kívül ad-e más fémekkel is sztabil fémsót?
7. Kondenzálható-e primer aminnal Schifi-féle bázissá; előállítható-e pl. a fenil hidrazonja?
8. Bekapcsolhatók-e diazotált aminok a vegyületbe?

Munkánk folyamán szigorúan azokra a folyamatokra szorítkoztunk, melyeknek kiindulási anyaga maga a metil thio uracil. Figyelmen kívül hagytuk mindazon folyamatokat, melyek a 2-es thio, a 4-es metil, vagy a 6-os oxi csoportok megváltoztatásával járnak. Ugyancsak kivülestek e munka keretein azok a származékok, melyek módosított kiindulási anyagokból felépített pirimidin vegyületek, vagy ilyenek származékai. Munkánk folyamán a következő eredményeket értük el:

1. Metil thio uracil Na-sóját kondenzáltuk néhány halogén származékkal. Néhány, az irodalomban ismertetett származék reprodukálása után előállítottunk klór aceto pirokatechines kondenzációval 2-(dioxo acetofenon) merkaptó 4-metil 6-oxi pirimidint (I), majd ennek etilezett származékát (II). Mindkét termék fehér, kristályos anyag. Több aromás és alifás halogén származék kondenzációja sikertelen maradt.

2. Az idézett *Johnson*-féle közlemény <sup>(4)</sup> szerint a 2-etil merkaptó 6-etoxi származékot nem sikerült megtisztítani az 1-es és 3-as nitrogéneken etilezett melléktermékektől. Előállítottuk ezt az anyagot az etil merkaptó származék Na sójának etil bromidos kondenzációja útján, majd a reakcióelegyet lúgosítás után vákuumban desztilláltuk. Az eredmény a *Johnson*-féle olaj volt, mely 18-mm.-es vákuumban 154–156°-on ment át (III). Teljesen tiszta terméket kaptunk. A maradékban különböző mono- és dietil-származékok voltak Na só formájában.



3. Acetilezési kísérletek két módon vezettek eredményre: a Na só ecetsav anhidridben foraltuk, amikor is egy  $173^{\circ}$ -on zsugorodó,  $183^{\circ}$ -on olvadó fehér kristályos anyag vált ki, mely molekulasúlya szerint diacetil származéknak felelt meg. Az anyag tisztítás közben dezacetileződött, ezért a kísérlet reprodukálása nehézségbe ütközött. Másik mód: piridinben ecetsav anhidriddel forralva mono acetil származék keletkezett (Op.: 278— $280^{\circ}$ ,  $282^{\circ}$ -on bomlik). Ecetsav anhidriddel tetralinban is ugyanezt a terméket kaptuk. A reprodukálás ebben az esetben sem volt egyértelmű.

Benzoilezés a következő módon sikerült: Az anyagot erős forrásban tartott acetonban energikusan kevertük, hozzácsurgattuk a benzoil kloridot, majd lassan a számított mennyiség 2—3 szorosának megfelelő tömény lúgot. Az acetonos fázisból kikristályosodott a benzoil származék, a lúgos fázisban változatlan metil thio uracil Na és Na benzoát volt. A dibenzoil származék halványsárgás, rózsaszínű anyag.

4. Klór szulfonsavnak metil thio uracilra gyakorolt hatását vizsgálva azt tapasztaltuk, hogy erős hűtés esetén visszakaptuk a kiindulási anyagot, kevesebb hűtéssel lehasadt a kénatom, hűtés nélkül pedig elroncsolódott az anyag. Szerves szulfo klorid (p-toluol szulfo klorid) a Na sóval ömlesztve kondenzált. A kapott anyag oldékonysága annyira hasonló a metil thio uraciléhoz, hogy elválasztásuk igen nehezen ment. Az anyag lúggal főzve hidrolizál, savanyításra kiválik a számított mennyiségű kiindulási anyag.

5. Nitrálásokat próbáltunk híg hideg salétromsavas behatástól tömény kénsavas oldathoz adott  $\text{NaNO}_3$ -os módszerig. Háromféle eredmény adódott ki ezen próbák alkalmával: vagy visszakaptuk változatlanul a bemért anyagot, vagy elroncsolódott teljesen, vagy kaptunk egy nitro származékot. Ez utóbbinak az analízise azt mutatta, hogy a nitrálás folyamán kénlehasadás történt.

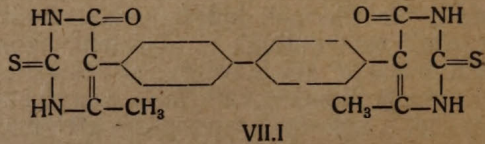
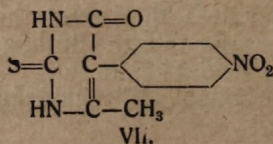
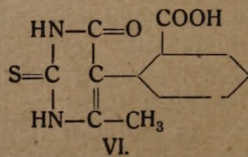
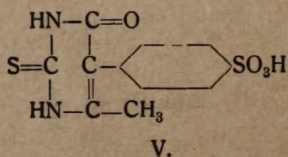
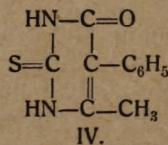
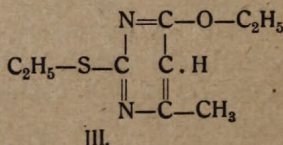
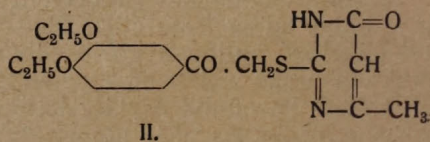
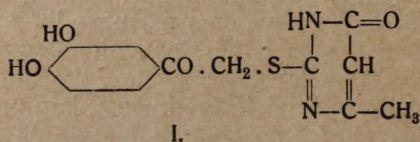
6. Az irodalomban ismertetett öt fémsó alapján megpróbáltunk néhány újabb, eddig ismeretlen fémsót előállítani. Az első és második osztályba tartozó kationok közül néhánynak a sója ismeretes volt. Megpróbáltuk az amfoter jellegű második osztályos kationokat, de sóképződés nem volt. A harmadik osztály kationjai közül öttel jó eredményt kaptunk: vörösbarna vas-só, fehér amorfi cink-só, fehér amorfi alumínium-só és rózsás kristályos kobalt-só 70—80%-os termeléssel vált le, a halványzöld nikkelsóból pedig 100%-os termelést értünk el. Ez vízben úgyszólván oldhatatlanul vált ki. A negyedik osztály kationjai vízben jól oldódó sókat adnak, ezekkel azonban nem foglalkoztunk. Az ötödik osztályba tartozó kationok sói vízben szintén jól oldódnak.

7. Különböző aminoknak a 6-os karbonil csoporttal való kondenzálása útján Schiff-féle bázist akartunk előállítani. Különböző oldószerekben és különböző vízelvonó szerekkel végeztük a kondenzációt. Az eredmények valóban Schiff-bázisok voltak, de az elméletileg számított kén tartalomnak csak kis tört része volt meg bennük, ha egyáltalában maradt valami kén. Egyetlen módon tudtuk a kén tartalmat megővni: fenil hidrazon előállításához absz. alkoholos közegben  $\text{ZnCl}_2$ -ot használtunk vízelvonásra. A keletkezett termék fenil hidrazon volt, amit azonban a változatlan metil thio uraciltól nem tudtunk elválasztani, azonos oldékonysága miatt. Minthogy fenil hidrazon keletkezését valószínűsíteni tudtuk, az irodalomban leírt 6-Cl származékkal együtt, mely vegyület metil thio uracilból  $\text{PCl}_5$  hatására állt elő, a keto-enol tautóméria alátámasztást nyert.



8. Az aromás: fenolos, ill. thio fenolos karakter mellett sokkal határozottabb bizonyítékot sikerült találnunk: néhány sikeres kapcsolást hajtottunk végre metil thio uracil és diazotált aminok között. Nehézséget okozott az a körülmény, hogy a metil thio uracil szerves oldószerekben általában csak nyomokban oldódik, vízben pedig csak 9—10-es pH-n. Ezt a nehézséget az amin kellő megválasztásával, feleslegben alkalmazásával, keveréssel, hűtéssel sikerült annyira csökkentenünk, hogy az átlagos termelések 50—60 % körül mozogtak, sőt, egyik esetben 85%-os kapcsolási termelést értünk el. A másik nehézség abban állt, hogy az 5-ös szén-atomra kapcsolódván a szubsztituens, a 2-es, valamint 6-os csoportok és a nitrogének változatlanul maradtak s így a keletkezett termék oldékonysága hasonló maradt a változatlan metil thio uraciléhoz. Ez a termékek tisztításában okozott nehézséget. Érdekessége a kapcsolásoknak, hogy a diazónium csoport nitrogénje kilépnek a vegyületből és azo csoport helyett C—C kötés jön létre. Az erősen lúgos közeg magyarázza ezt a típust, amelyben több ilyen kapcsolat ismeretes.

A következő kapcsolásokkal értünk el jó eredményt: diazotált anilint nagyfokú bomlékonysága miatt tízszeres mennyiségben kellett alkalmazni, így előállítottunk 4-metil 5-fenil thio uracilt (IV). Diazotált szulfanil-savval könnyebben ment a kapcsolat. Az előállított halvány narancssárga termék a 4-metil 5-fenil-p-szulfosav thio uracil (V). Antranil sav diazónium sójával kapcsolva sötétpiros fenil-o-karbansav származékot kaptunk (VI). P-nitranilin kapcsolása barnaszínű p-nitro-fenil származékot szolgáltatott (VII). Benzidin tetrazotálva és Na sóval kapcsolva bordó difenil bis-metil thio uracilt adott, 85%-os termeléssel. A termék a szokásos oldószerekben gyakorlatilag oldhatatlanak bizonyult, jégecetes extrakcióval tudtuk igen nehezen megtisztítani (VIII).





## Kísérleti rész.

### Vizsgálati módszerek.

#### *Molekulasúly meghatározás.*

Munkánk folyamán gyors módszerre volt szükség annak eldöntésére, hogy a reakciók végterméke változatlan kiindulási anyag volt-e, vagy a várt eredménynek megfelelő termék. Az olvadáspont meghatározása nem volt megfelelő erre a célra, minthogy a legtöbb anyag  $300^{\circ}$  felett olvadás nélkül bomlott. Kámforos molekulasúly nem volt mérhető, mert az anyagok nagy része nem oldódott kámforban. Ezért a hosszadalmasabb analitikai módszerek alkalmazása előtt tájékozásul a termék molekulasúlyát a következő módon határoztuk meg közelítőleg:

Minthogy az enolizált thio uracil származékok Na sója 9–9,5 pH körül oldódik, az anyagokat lúggal titráltuk timolftalein indikátorral; az átcsapás esetében lúgfelesleg volt jelen. A lúg faktorát metil thio uracilra állítottuk be, így jó közelítő eredményeket kaptunk mindazon vegyületek esetében, melyek enol-Na sót alkotnak.

#### *Nitrogéntartalom meghatározása.*

Nitrogéntartalmat mikro-Kjeldahl-módszerrel határoztunk meg, Se katalizátoros kénsavas roncsolással.

#### *Kéntartalom meghatározása.*

A) Ni tégelyben  $\text{Na}_2\text{O}_2$ -dal és szódával elroncsoltuk a vizsgálandó anyagot, híg sósavval kioldottuk az ömledéket és a ként  $\text{BaSO}_4$  alakjában határoztuk meg.

B) *Kitamura* szerint <sup>(19)</sup> szobahőmérsékleten  $\text{H}_2\text{O}_2$ -dal állni hagytuk az anyagot két óra hosszat ismert mennyiségű lúgos oldatban, utána sávsavval visszatitráltuk a lúg feleslegét. A különbség a kéntartalomról keletkezett kénsavnak felel meg.

#### *Fémsók analízise.*

A különböző fémsókban a kérdéses fémek százalékos mennyiségét határoztuk meg, az analitikában szokásos módszerek szerint (Treadwell előírásai alapján). Na sót savval titráltunk timolftalein indikátorral.

### Előállítások.

#### 1. 2-dioxi acetofenon-merkaptó 4-metil 6-oxi pirimidin.

40 cm<sup>3</sup> alkoholban oldott 7,44 g. klór aceto pirokatechinhez forralás közben 160 cm<sup>3</sup> alkoholban oldott 6,64 g. Na sót adtunk. Egyórás forralás után az alkoholt ledesztilláltuk, a megsárgult oldatból kivált 9,4 g. kristályos anyag, Op.:  $212^{\circ}$ . Termelés: 79%.

Számítva:  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$ -ra.

Molsúly: 292, Na<sub>2</sub>: 9,57%.

Talált érték:

„ 289, N<sub>2</sub>: 9,48%.



## 2. 2-dietoxi fenacil merkaptó 4-metil 6-oxi pirimidin.

Visszafolyó hűtő alatt forraltunk 200 cm<sup>3</sup> alkoholban 5,84 g. dioxi fenacil merkaptó származékot, 6,48 g. etil bromidot és 40 g. CaCO<sub>3</sub>-ot. Három órás forralás után szűrtük, az alkohol nagy részét ledesztilláltuk, jégszekrényben egy hét alatt kivált 3,6 g. fehér anyag. Csontszénnel derítve, forró vízből átkristályosítva Op.: 146—147°. Termelés: 72%.

Számítva: C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S-re:

N<sub>2</sub> tartalom: 8,05%.

Talált érték:

N<sub>2</sub> „ 8,27%.

## 3. 2-etil merkaptó 4-metil 6-etoxi pirimidin.

Az irodalomban ismertetett módon <sup>(15)</sup> előállítottunk etil merkaptó származékot. Ebből 6,80 g.-ot oldottunk 40 cm<sup>3</sup> alkohol és 1,6 g. NaOH 40 százalékos vizes oldatának elegyében. Az oldatot szárazra pároltuk, maradt 7,73 g. etil merkaptó Na só. Ezt 100 cm<sup>3</sup> alkoholban felvettük, belesurgattuk 5 g. etil bromid 40 cm<sup>3</sup> alkoholos, forrásban levő oldatába. Kétórás forralás után lehajtottuk az alkoholt, az elegyet meglugosítottuk és vákuumban desztilláltuk, 18 mm.-es nyomáson. Külön fogtuk fel a 154—158° közt átmenő sárgás színű olajat. A tiszta anyag 35%-os termelésnek felelt meg. Kristályosítani nem sikerült. Azonos az irodalomban ismertetett, kerülő úton szintetizált termékkel <sup>(4)</sup>. A maradékot vízzel kioldottuk, megsavanyítottuk, mire különböző mono- és dietil származékok elegye vált ki. Nehezen szétkristályosítható elegy.

## 4. Diacetil származék.

Két g. Na sót 20 g. ecetsav anhidridben forraltunk két óra hosszat. Utána dekantáltuk az ecetsav anhidridet, majd az anyagot 100°-on vákuum pisztolyban szárítottuk. Vízzel, majd alkohollal kimosva 2,20 g. fehér anyagot kaptunk. (72%-os termelés.) Op.: 173°-on zsugorodik, 181—183° között olvad.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S-re számítva: Molsúly: 227.

Talált érték (közelítő eredmény): 217.

A termék igen bomlékony, tisztítási műveletek alkalmával lehasad róla az acetil csoport.

## 5. Acetil származék.

50 g. piridinben forrás közben oldottunk 3,50 g. Na sót. Lassan hozzácsurgattunk 40 g. piridinben oldott 16,2 g. ecetsav anhidridet. Másfél óra hosszat forraltuk a megbarnult oldatot. Az oldószer egy részének lepárolása után másnapra kivált 3,30 g. rózsás anyag, ami az elméleti termelés 90%-a. Op.: 281°, 282—283°-on bomlik. Igen érzékeny anyag, vízzel forralva visszaalakul metil thio uracillá. Tisztítása úgy sikerült, hogy alkoholtól — nagy veszteséggel — átkristályosítottuk. Halvány rózsás fehér kristályok.

C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S-ra számítva: Molsúly: 184, N<sub>2</sub>: 15,25%, S: 17,42%.

Talált értékek: „ 181, N<sub>2</sub>: 15,80%, S: 17,60%.



6. *Benzoil származék.*

7,1 g. metil thio uracilt és 28 g. benzoil kloridot forraltunk 500 cm<sup>3</sup> acetonban, energikusan keverve. Félórai keverés után lassan becsepegtettünk 15 cm<sup>3</sup> 10 n. NaOH oldatot. Tíz perc alatt kitisztult az elegy. További félórás forralás után a két fázisra tagozódott anyagot elválasztottuk. Az alsó, lúgos-vizes fázisban metil thio uracil Na só, benzooesavas Na és NaCl volt, a felső, acetonos fázisból kinyertünk 8,5 g. sárgás rózsás kristályos anyagot. Ez megfelel 75%-os termelésnek. A benzoil klorid nyomoktól benzolos kifőzéssel szabadítottuk meg, majd acetonból átkristályosítottuk.

C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S-re (dibenzoil) számítva: N<sub>2</sub>: 8,03%, S: 9,14%.

Talált értékek: N<sub>2</sub>: 8,86%, S: 9,20%.

5 g. dibenzoil származékot visszafolyó hűtő alatt sósavval forraltunk. Fehér pelyhes csapadék vált ki. Üvegszűrőn szűrtük, híg szódaoldattal kioldottuk a csapadékból a benzooesavat. A lecsepegtető oldat megsavanyításakor kivált 3,18 g. benzooesav. (Op.: 119°.) Az üvegszűrőn maradt metil thio uracilt ammóniával oldottuk, sávval kicsaptuk, kimostuk. Szárítás után 2,03 g. volt. (Op.: 312°.) Az eredmény a kísérleti hibák határain belül egyezett a számított értékekkel.

7. *Fémsók.*

A Na só oldatához keverés közben csurgattuk a kérdéses fém jól oldódó semleges sójának 4—5-szörös mennyiségű oldatát. A kivált csapadékot szűrtük, vízzel kifőztük, szárítottuk, majd analizáltuk. Az alumínium só bázisos só volt, a többi semleges. Ezzel a módszerrel Fe, Al, Zn, Co és Ni sókat állítottunk elő.

8. *2-thio 4-metil 5-fenil 6-oxi pirimidin.*

18,6 g. anilint diazotáltunk és hűtő keverékkel hűtött, 3,32 g. Na só 50 cm<sup>3</sup> vizes oldatába csurgattuk keverés közben. Sárgás fehér porszerű anyag vált ki, mely forró vízből átkristályosodott.

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub>S-re számítva: Molsúly: 218, N<sub>2</sub> tart.: 12,9%, S: 14,8%.

Talált értékek: „ 218, N<sub>2</sub> „ 13,3%. S: 15,0%.

9. *2-thio 4-metil 5-(fenil p-szulfosav) 6-oxi pirimidin.*

Diazotált szulfanilsavat kiszűrtük a nitrites-savas anyalúgból, szóda-oldatban oldottuk, majd aequivalens Na só hűtött oldatával elegyítettük. Az oldat megsavanyítása után kivált sárgás fehér anyag a változatlan metil thio uracilt tartalmazta. Ennek szűrése után erősen megsavanyítva jégsekreányban hagytuk állni 20 napig. Ezelatt kivált 62%-os termelésnek megfelelő erősen sárga anyag. Az analízishez való tisztítás céljából forró vízben oldottuk, lehűléskor ismét vált ki némi metil thio uracil. Megsavanyítva ismét jégsekreányban tartottuk három hétig. A kivált sárga anyagot kinyertük.

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-re számítva: N<sub>2</sub>: 9,40%, S: 21,5%.

Talált értékek: N<sub>2</sub>: 9,15%, S: 21,1%.



### 10. Metil thio uracil 5-fenil o-karbonsav.

Diazotáltunk 0,02 mol antranil savat, semlegesítettük  $-3^{\circ}$ -on szóda-oldattal, 0,03 mol  $-5^{\circ}$ -os Na só oldattal elegyítettük, 5–6 óra hosszat hűtő keverékben tartottuk, majd másnapig jégszekrénybe tettük. Egy napig szobahőmérsékleten állt az anyag, majd széndioxidral telítettük. Kivált sok metil thio uracilt tartalmazó sárgás fehér anyag. Szűrés után a szüredéket tömény sósavval gyorsan megsavanyítottuk, amikor két anyag vált ki: az oldat tetején piros, összecsomósodott massa, az alján sárga por. A piros anyagot félretettük, a többivel megismételtük a frakcionált savas kicsapást. Az ekkor nyert piros anyagot az előbbivel együtt alkoholból átkristályosítottuk. Egyheti kristályosítás után végre mikrokristályos lett az anyag. Vákuumpisztolyban szárítva téglaszínű higroszkópos por lett, mely levegőn  $\frac{1}{2}$  mol vizet vett fel. A légszáraz anyag analízise:

$C_{12}H_{11}O_3N_2S \frac{1}{2}H_2O$ -ra számítva:  $N_2$  tart.: 10,33%, S: 12,3%.  
Talált értékek:  $N_2$  „ 10,22%, S: 12,0%.

### 11. Difenil bis-(p-p'-metil thio uracil 5,5').

0,01 mol tetrazotált benzidint szódaoldattal semlegesítettünk, majd keverés közben gyorsan 0,02 mol Na só fölös lúgot tartalmazó oldatába öntöttük. Pillanatszerűen vörösbarna masszává habzott fel az oldat. Egy óra hosszat  $+5^{\circ}$ -on tartottuk, majd egy napig szobahőmérsékleten állt. A szűrhetetlen masszát 1 : 1 alkohol-aceton eleggyel elkevertük, így szűrni tudtuk. Forró vízzel kioldottuk belőle a változatlan metil thio uracilt, 5,1 g. vörösbarna anyag maradt (85%-os termelés). Jégecetes átkristályosítás után vízzel savmentesre főztük, vákuumpisztolyban szárítottuk.

$C_{22}H_{18}O_2N_4S_2$ -re számítva:  $N_2$ : 12,91%, S: 14,8%.  
Talált értékek:  $N_2$ : 12,77%, S: 14,5%,

### 12. 2-thio 4-metil 5-(p-nitro fenil) 6-oxi pirimidin.

Diazotált p-nitranilin oldatot elegyítettünk Na só oldattal, néhány napi állás után a lúgos oldatból szénsavval kicsaptuk a metil thio uracilt, sósavval a terméket. Néhányszori frakcionált kicsapással barnaszínű tiszta anyagot kaptunk. Forró vízből átkristályosítottuk és a Csűrös—Kenczler-né-féle redukciós Kjeldahl-módszerrel analizáltuk <sup>(20)</sup>.

$C_{11}H_9O_3N_3S$ -re számítva:  $N_2$ : 15,9%, S: 12,25%.  
Talált értékek:  $N_2$ : 15,75%, S: 12,40%.

### SUMMARY.

(Institute for Org.-chem. Technology, University of Technical Sciences, Budapest, Hungary).

Every group of compound 2-thio 4-methyl 6-oxy primidine takes part in reactions according to its own character; so reactions often go astray, other products are obtained than desired. The sodium (or potassium) salt is capable of condensation with halogenous derivatives both of neutral and acidic character, however type  $R-CH_2-Cl$  and organic sulfonic chlorides are of easy access. Sodium salt of carbonyl group 6., of a 2-R-mercapto compound may also be condensed with halogenous derivatives, but great quantities of different by-products are inevitable. Acetyl and benzoyl derivatives are obtainable however the reproduction of these derivatives is uncertain. Acid and oxidative medium especially with heat splits sulphur. Solubility of various metallic salts follows that of the sulfides of the same metals. Carbonyl group 6. of the compound is capable of condensation with amines type  $R-NH_2$ , to Schiff-bases. Diazotized amines are coupling with methyl thio uracyl in alkaline medium forming C—C connection instead of azo group, while nitrogene is developing.



*New derivatives obtained:*

1. 2-(3'-4'-dioxy-fenacyl-mercapto)-4-methyl-6-oxy-pyrimidine.
2. 2-(3'-4'-diaethoxy-fenacyl-mercapto)-4-methyl-6-oxy-pyrimidine.
3. 2-aethyl-mercapto-4-methyl-6-aethoxy-pyrimidine.
4. 1-3-diacetyl-methyl-thio-uracyl.
5. 1-acetyl-2-thio-4-methyl-6-oxy-pyrimidine.
6. 1-3-dibenzoyl-methyl-thio-uracyl.
7. Fe salt.
8. Al salt.
9. Zn salt.
10. Co salt.
11. Ni salt.
12. 2-thio-4-methyl-5-phenyl-6-oxy-pyrimidine.
13. 2-thio-4-methyl-(phenyl-p-sulfonic-acid)-6-oxy-pyrimidine.
14. 2-thio-4-methyl-5-(o-carboxy-phenyl)-6-oxy-pyrimidine.
15. Bis-(2-thio-4-methyl-6-oxy-pyrimidil-5-5')-biphenyl.
16. 2-thio-4-methyl-5-(p-nitro-phenyl)-6-oxy-pyrimidine.

Zoltán Csűrös, Péter Richter and János Schön.

## IRODALMI IDÉZETEK.

1. T. B. Johnson és Bailey: J. Am. Soc. 35. 1014 (1913).
2. T. B. Johnson és Haggard: J. Am. Soc. 37. 179. (1915).
3. T. B. Johnson és Joyce: J. Am. Soc. 38. 1390. (1916).
4. T. B. Johnson: J. Am. Soc. 40. 351. (1918).
5. T. B. Johnson és Morand: J. Am. Soc. 48. 312. (1926).
6. List: Lieb. Ann. 236, 14—30 (1889).
7. W. J. Horn: J. Am. Soc. 43. 2603 (1922).
8. Barkenbus, Friedman és Flege: J. Am. Soc. 49. 2549. (1927).
9. Wheeler és Liddle: Am. Chem. J. 40. 547. (1908).
10. T. B. Johnson és Hilbert: J. Am. Soc. 52. 2001. (1930).
11. M. Behrend és Hesse: Lieb. Ann. 329. 341. (1893).
12. G. W. Anderson, I. F. Halverstadt, R. Miller és O. Robin: J. Am. Soc. 67. 2197. (1945).
13. T. B. Johnson és Yuoh Fong Chi: Rec. Trav. Chim. 49. 86 (1930); Ch. Abstr. 24, 2463 (1930).
14. T. B. Johnson és M. Endicott: J. Am. Soc. 63. 1286. (1941).
15. Wheeler és Bristol: Am. Chem. J. 33. 437. (1905).
16. R. Williams, Ruehle és Finkelstein: J. Am. Soc. 59. 526. (1937).
17. Poetsch: Lieb. Ann. 448. 89. (1926).
18. T. B. Johnson és M. Endicott: J. Am. Soc. 63. 2063. (1941).
19. Kitamura: J. Pharm. Soc. Japan. 54. 1. (1934); C. 1934. I. 3345.
20. Csűrös Z., Kenczlerne Fodor E. és Gresits J.: M. Ch. Folyóirat XLVII. 8. (1941).

**Szerves savak dekarboxilezése.**

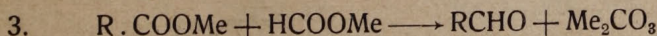
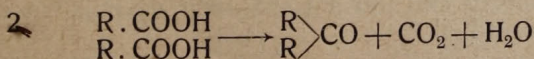
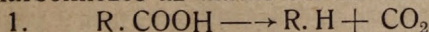
Csűrös Zoltán, Makádi József és Csók Tibor.

(A Műegyetem Szerves Kémiai Technológiai Intézetéből.)

Érk. : 1947. nov. 20.

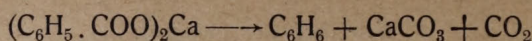
Szerves savak karboxil csoportja egyszerű melegítésre, vagy melegítés és katalizátorok hatására CO<sub>2</sub> lehasadása közben elbomlik. Ez a folyamat a dekarboxilezés.

A dekarboxilezés az alábbi három szkéma szerint mehet végbe:

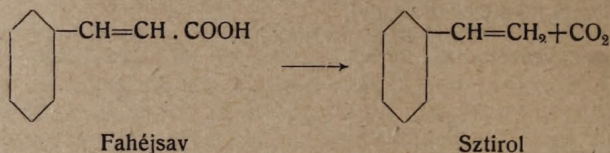


Az 1. esetre példa a benzooesavas kalcium száraz desztillációja, amikor benzol és CaCO<sub>3</sub> keletkezik:

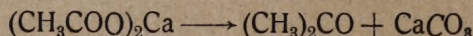




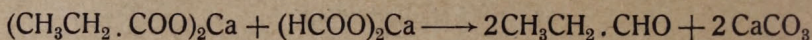
A fahéjsav dekarboxilezésekor, az előző példának megfelelően, sztirol keletkezik:



A 2. típusra alifás zsírsavak fémsóinak száraz desztillációja lehet példa:



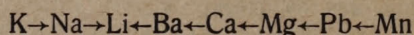
A 3. dekarboxilezési féleségre a zsírsavak kalcium sóinak és a hanyagas kalcium sójának együttes száraz lepárlása adhat példát:



Az átalakulás főleg olyan karbonsavakon megy könnyen, amelyekben a karboxil csoport melletti szén-atomon negatív helyettesítések vannak. Ha távolabbi szén-atomon van a negatív szubsztituens, a lazító hatás kisebb.

A termikus bomlás mechanizmusát *Krönig*<sup>1</sup> tanulmányozta és a legjobbnak azt az értelmezést találta, hogy a fémacetát bázisanhidridre, széndioxidra és acetona bomlik. A széndioxid ezután — a bázisanhidrid bázicitása szerint — vagy megkötődik, vagy mint gáz távozik a rendszerből.

Fémek acetátjaival végzett további vizsgálatai alapján a fém minősége és a keletkezett bomlástermékek minősége, illetőleg mennyisége között keresett összefüggést és megállapította, hogy a keletkezett aceton mennyisége egy meghatározott bázicitású fém esetében a legnagyobb. A fémeket bázicitásuk szerint rendezve az alábbi sort kapta:

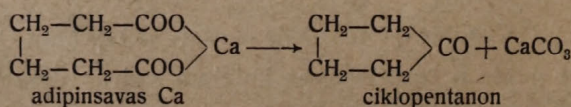


A legjobb acetontermelést a lithium só adta. A sorban tőle balra is, jobbra is az aceton termelés csökkent.

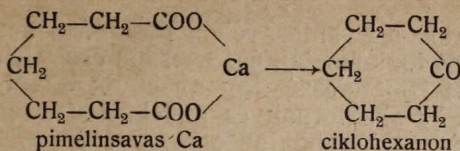
Zsírsavak fémsóinak bomlását víz jelenléte is befolyásolja. A Ca-sókat magukban szárazon desztillálva ketonokat, alkáli-hidroxiddal keverve egy szénatommal kisebb szénhidrogént kapunk. Az alkáli-hidroxidoknak itt vízátdó szerepük van, a víz jelenléte tehát a keton képződését visszaszorítja.

Igen érdekes *Häglund* és *Hedman*<sup>2</sup> megfigyelése, hogy kálium- és nátriumacetát keverék száraz lepárlásával jobb acetontermelést lehet elérni, mint a két acetáttal külön-külön.

A hat szénatomos adipinsavtól kezdve, alifás dikarbonsavak dekarboxilezése keton keletkezése mellett gyűrűzáródással megy végbe. Így pl. az adipinsav és pimelinsav kalcium sói szárazon desztillálva ciklo-hexanont és ciklo-pentanont adnak.<sup>3</sup>







Hasonlóan, bár kisebb termeléssel szuberin-savból ciklo-heptanon és aze-lainsavból ciklo-oktanon előállítására is sikeres volt.

Nem volt alkalmas ez az út kilenc tagú gyűrűs ketonok előállítására. A tizenegy és ennél több szénatomot tartalmazó dikarbonsavak dekarboxilezésével *Ruzicka*<sup>4</sup> foglalkozott. Thorium sókat desztillálva sikerült ciklikus ketonokat előállítania.

Aromás savak fémsóinak száraz lepárlásakor az alifásoktól eltérően nem ketonok, hanem szénhidrogének keletkeznek, pl. benzoetasav nátriumból benzol. Benzoetasav és nátrium-hidroxid hosszú ideig tartó melegítésekor széndioxid és benzol keletkezik, ez utóbbi részben difenillé alakul át.<sup>5</sup> Kalcium benzoát száraz desztillációjakor benzofenon, difenil és benzol a bomlástermék.<sup>6</sup>

Igen érdekesek azok a kísérletek, amelyekben nem fémsókat desztillálnak szárazon, hanem a szabad savakat hozzátét anyagokkal, katalizátorokkal dekarboxilezik. Míg az első esetben a dekarboxilezendő savval aequivalens fémre van szükség, az utóbbi esetben lényegesen kisebb mennyiségű hozzátét is hatásosnak bizonyult.

Ilyen katalitikus dekarboxilezést vizsgáltak *Csűrös*, *Dely* és *Zech*<sup>7</sup> a gyantasav esetében, 174-es savszámú görög gyantát forraltak előbb katalizátor nélkül. A forralás következtében a savszám a lentiek szerint változott:

Kezdeti savszám	-----	174,3
1 órai forralás után	-----	57,0
2    "        "        "	-----	42,2
4    "        "        "	-----	20,2
6    "        "        "	-----	13,8

A forralást előbb 2% kalcium-hidroxiddal, majd ennek molos arányban megfelelő mennyiségű más katalizátorral megismételve azt tapasztalták, hogy leghatásosabb a foszfor-péntoxid. Mindjárt utána a vaspör, vízmentes kalciumklorid és cinkklorid következett hatásosságban. Kísérleteik eredményét az alábbi két táblázat ismerteti kivonatatosan. Az I. oszlop a hatásos, a II. oszlop a kevésbé hatásos katalizátorokat foglalja magában.

#### Gyantasav forralása katalizátorokkal.

Katalizátor	Savszám 1 órai forralás után	Katalizátor	Savszám 1 órai forralás után
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,2	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	68,8
Fe por	3,16	CuCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	46,6
CaCl <sub>2</sub> sicc.	3,0	Sb por	44,0
CaO	6,0	MgCO <sub>3</sub>	36,2
Ca(OH) <sub>2</sub>	7,2	NaCl	51,0
CaCO <sub>3</sub>	7,6	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	28,3
ZnCl <sub>2</sub> sicc.	3,8	NaOH	27,0
Zn por	12,8	Ba(OH) <sub>2</sub>	25,0



Különböző kutatók a gyantasavéhoz hasonlóan a sztearinsav dekarboxilezésével is sokat foglalkoztak és ezzel kapcsolatban több szabadalom és ipari eljárás vált ismeretessé. Így az egyik eljárás<sup>8</sup> 10% öntöttvas-reszeléket alkalmaz katalizátornak és a dekarboxilezést 300—360 C°-on 3—4 óra hosszát végzi. Ugyanez az eljárás jó eredménnyel alkalmazott finom eloszlású alumínium-, mangán- és cink-katalizátort. Az eljárás más alifás, telítetlen zsírsavakra is alkalmazható.

A katalizátor mennyisége és az alkalmazott hőmérséklet tág határok között változhat. Így egy eljárás<sup>9</sup> 0,5—1% vas vagy nikkel, illetve 1—10% kovásvas katalizátort alkalmaz 200—300 C°-on. A dekarboxilezés hozását nélkül is sikerül, ha az alkalmazott edényzet vasból van.<sup>10</sup> Itt az edény szerepel katalizátorként.

Ha az alkalmazott fém-por a sztearin sav súlyára számított 100%, vagy ennél több, nem keton, hanem etilénsorbéli szénhidrogének keveréke keletkezik. Ebben az irányban Hébert<sup>11</sup> folytatott részletes vizsgálatokat. Nátrium, alumínium, cink, vas, ón, réz és ezüst porát alkalmazva megállapította, hogy a sztearinsavat a könnyen oxidálható fémek pora jól dekarboxilezi és 350—400 C°-on etilénsorbéli szénhidrogének keletkeznek. Nehezen oxidálható fémek, így ezüst és réz esetében a dekarboxilezés csak kismértékű volt. A reakció mechanizmusát vizsgálva sztearont hevített ugyanolyan körülmények között, mint a sztearinsavat. A végtermékek a sztearinsav dekarboxilezésekor keletkezettekkel azonosak voltak. Ebből arra következtetett, hogy sztearinsavból — adott körülmények között — előbb sztearon keletkezik, és ez bomlik el másodlagosan etilénsorbéli szénhidrogénné.

A ftálsav, melynek karboxiljai közvetlenül az aromás gyűrűn vannak, előbb benzoésavvá, majd a második karboxilját is elveszítve, benzollá alakul át. A végtermék tehát itt is szénhidrogén.

A ftálsav dekarboxilezésére sok szabadalmazott ipari eljárás van. Ezek közül egy<sup>12</sup> gőzfázisban, 250—500 C° közötti hőmérsékleten dolgozik. Katalizátornak egész sor fémet, fémoxidot, fémkarbonátot, szilikátokat és ásványi eredetű anyagokat alkalmaz. Ha a katalizátor nem formálható kellően, célszerű hordozót alkalmazni. Hordozóul agyagcserepeket és horzsakövet használtak. A reakciót úgy végezték, hogy túlhevített vízgőzzel desztillálták a ftálsav-anhidridet és az így nyert gőzöket vezették át a megfelelő hőmérsékleten tartott katalizátoron.

A fenti eljárás megfelelő módosítással dikarbonsavak teljes dekarboxilezésére is alkalmas. A katalizátor hőmérsékletét<sup>13</sup> és a ftálsav-gőzök és a katalizátor érintkezési idejét megfelelően megválasztva az először keletkező monokarbonsav is dekarboxileződik és szénhidrogénné alakul át. Cink-oxid, alumínium-oxid és kadmium-oxid keverékéből álló katalizátorral így 90%-os termelést értek el.

\*

Kísérleteink során először szerves savak fémsóinak katalitikus dekarboxilezését vizsgáltuk. Modellnek nátrium benzoátot választva hozzátét nélkül szárazon desztilláltuk. Kitűnt, hogy főtermékként benzol, melléktermékként difenil keletkezett. Keton, azaz ebben az esetben benzofenon, ha keletkezett is, csak nyomokban lehetett jelen. A keletkezett termékeket az I. táblázat ismerteti részletesen.



## I. TÁBLÁZAT.

*Nátrium-benzoát száraz lepárlásakor keletkezett desztillátum összetétele.*

	Párhuzamos kísérletek:	
Kiindulási Na-benzoát mennyisége	10,00 g	10,00 g
Keletkezett desztillátum mennyisége	3,10 g	3,20 g
Desztillátum benzol-tartalma	57,09 %	57,50 %
„ difenil-tartalma	15,16 %	13,75 %
„ benzofenon-tartalma	nyomok	nyomok
„ olajos termék tartalma	27,42 %	28,44 %
Benzol-termelés	32,66 %	33,95 %
Difenil-termelés	8,80 %	8,20 %
Benzofenon-termelés	nyomok	nyomok

Ezután a benzoesavas nátriumot hozzátét-anyagokkal desztilláltuk. Egy mol NaOH, majd egy mol  $\text{NaHCO}_3$  és végül 0,5 mol  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  volt az alkalmazott katalizátor. E vizsgálatok eredményét a II. táblázat foglalja össze.

## II. TÁBLÁZAT.

*Nátrium-benzoát száraz lepárlása hozzátét-anyagokkal.  
Keletkezett desztillátum összetétele.*

1 mol NaOH hozzátéttel	Párhuzamos kísérletek:	
Kiindulási Na-benzoát mennyisége	10,00 g	10,00 g
Keletkezett desztillátum mennyisége	4,71 g	4,40 g
Desztillátum benzol-tartalma	67,9 %	60,0 %
„ difenil-tartalma	4,24 %	4,1 %
„ benzofenon-tartalma	nyomok	nyomok
„ olajos termék tartalma	7,43 %	7,5 %
Benzol-termelés	59,0 %	48,7 %
Difenil-termelés	3,74 %	3,36 %
Benzofenon-termelés	nyomok	nyomok

1 mol $\text{NaHCO}_3$ hozzátéttel:		
Kiindulási Na-benzoát mennyisége	10,00 g	10,00 g
Keletkezett desztillátum mennyisége	3,35 g	3,32 g
Desztillátum benzol-tartalma	32,83 %	30,72 %
„ difenil-tartalma	7,46 %	9,34 %
„ benzofenon-tartalma	nyomok	nyomok
„ olajos termék tartalma	12,54 %	13,25 %
Benzol-termelés	20,29 %	18,82 %
Difenil-termelés	4,67 %	5,79 %
Benzofenon-termelés	nyomok	nyomok

0,5 mol $\text{Na}_2\text{CO}_3$ hozzátéttel:		
Kiindulási Na-benzoát mennyisége	10,00 g	10,00 g
Keletkezett desztillátum mennyisége	3,15 g	3,38 g
Desztillátum benzol-tartalma	58,41 %	58,28 %
„ difenil-tartalma	7,94 %	9,17 %
„ benzofenon-tartalma	nyomok	nyomok
„ olajos termék mennyisége	15,87 %	15,38 %
Benzol-termelés	33,95 %	36,35 %
Difenil-termelés	4,68 %	5,79 %
Benzofenon-termelés	nyomok	nyomok

További kísérleteink a forralással dekarboxilezhető szabad savak vizsgálatára irányultak. Hogy az eredmények a korábban már ismertetett (Csűrös, Dely és Zech) gyantasavas vizsgálatokkal összehasonlíthatók



legyenek, elsősorban azokat a katalizátorokat alkalmaztuk, amelyek gyan-  
tasavon hatásosnak bizonyultak. A katalizátor mennyiségét is az ott alkal-  
mazott 2% kalcium-hidroxidnak megfelelő molos arányban választottuk.  
A dekarboxilezés mértékének megállapítására a savszám meghatározása  
látszott alkalmasnak, így a forralás közben időnként kivett minta sav-  
száma alapján állapítottuk meg a dekarboxileződés előrehaladását.

A modellül választott sztearinsav savszáma — 8 órán át katalizátor  
nélkül forralva — 216,4-ről 202,5-re csökkent. A 6 óra alatt 174,3-ról  
13,8-ra csökkenő savszámú gyantasavnál tehát lényegesen lassabban de-  
karboxileződött. A dekarboxilezést katalizátorokkal folytattuk. Az ered-  
ményeket a III. táblázat tartalmazza. Leghatásosabban a vaspör katalizál.  
Mennyiségének növelésével a dekarboxileződés sebessége is növekszik. Így  
érdekesnek látszott a katalizátor mennyiségének és a dekarboxileződés  
sebességének összefüggését megvizsgálni. A 0,5%-tól 4%-ig változó  
mennyiségben alkalmazott vaspör hatását a IV. táblázat mutatja. A teljes  
dekarboxileződés idejét figyelembe véve kitűnik, hogy a dekarboxileződés  
sebessége és az alkalmazott katalizátor mennyisége között az összefüggés  
nem lineáris.

### III. TÁBLÁZAT.

#### Sztearinsav dekarboxilezése

Kiindulási savszám: 216,4.

Katalizátor	Savszám		Katalizátor	Savszám	
	4 órai	8 órai		4 órai	8 órai
	forralás után			forralás után	
Katalizátor nélkül	209,4	202,5	2,7% ZnCl <sub>2</sub> sicc.	148,4	110,3
1% vaspor	139,0	70,56	1,8% Zn por	142,7	125,2
2% vaspor	117,2	2,59	2,2% NaCl	207,0	202,0
10% vaspor	11,52	5,53	2,2% NaOH	208,3	196,0
10% vasreszelék	25,97	3,12	2,3% MgCO <sub>3</sub>	186,0	177,9
1,2% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	203,1	200,8	2,2% Sb por	213,2	210,6
2% Ca (OH) <sub>2</sub>	212,7	208,5	4,8% CuCl <sub>2</sub> . 2H <sub>2</sub> O	189,0	182,2
1,5% CaO	191,5	186,0	3,6% As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	191,0	176,6
3,5% CaCl <sub>2</sub> sicc.	191,4	182,7			

### IV. TÁBLÁZAT.

#### Sztearinsav dekarboxilezése vaspörrel.

Idő órákban	S a v s z á m							
	0,5 0/0	1,0 0/0	1,5 0/0	2,0 0/0	2,5 0/0	3,0 0/0	3,5 0/0	4,0 0/0
0	216,4	216,4	216,4	216,4	216,4	216,4	216,4	216,4
1	—	202,2	—	203,5	—	—	—	149,0
2	—	—	—	179,7	134,8	8,0	5,61	2,97
4	196,9	131,3	117,2	0	0	0	0	0
6	114,0	76,0	57,5	—	—	—	—	—
8	0	0	0	—	—	—	—	—



Sztearinsav után nafténsavat vizsgáltunk. Katalizátor nélkül 8 órán át forralva savszáma 290,9-ről 257,8-re csökkent, tehát valamivel gyorsabban dekarboxileződött a sztearinsavnál. Itt a vaspör és a foszforpentoxid is hatásosnak bizonyult. A részletes adatokat az V. táblázat adja.

V. TÁBLÁZAT.  
Nafténsav dekarboxilezése.  
Kiindulási savszám: 290,9.

Katalizátor	Savszám		Katalizátor	Savszám	
	4 órai	8 órai		4 órai	8 órai
	forralás után			forralás után	
1% vaspor	271,4	258,0	1,8% Zn por	271,3	270,8
2% vaspor	258,7	222,1	2,2% Sb por	289,1	285,9
10% vaspor	126,2	45,15	4,8% CuCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	287,5	284,1
1,2% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	190,2	126,1	2,2% NaOH	286,7	281,6
2% Ca (OH) <sub>2</sub>	289,2	287,5	2,3% MgCO <sub>3</sub>	284,0	280,2
1,5% CaO	285,2	275,6	3,6% As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	276,9	274,9
3,5% CaCl <sub>2</sub> sicc.	242,8	227,1	2,2% NaCl	283,6	273,4
2,7% ZnCl <sub>2</sub> sicc.	280,7	268,6	Katalizátor nélkül	267,1	257,8

2,3-oxi-naftoesavat dekarboxilezve azt tapasztaltuk, hogy a kezdeti 281-es savszám már  $\frac{1}{2}$  órai forralás után 29,3-re, 6 órai forralás után pedig 1,8-re csökkent. A sav szerkezetét figyelembe véve ez szép bizonyítéka a negatív szubsztituensek lazító hatásának. A 2,3-oxi-naftoesav ugyanis karboxiljához orto helyzetben hidroxil csoportot visel. A gyors dekarboxileződés természetesen megnehezítette a katalizátor hatásosságának vizsgálatát. A vaspör itt is hatásos volt, a legjobbnak azonban a gyantasavra is leghatásosabb foszforpentoxid bizonyult. Érdekes, hogy a vaspör mennyiségének növelésével a dekarboxilezés sebessége csökkent. Ez a jelenség is azt mutatja, hogy a dekarboxilezés sebessége nem arányos a katalizátor mennyiségével. A VI. táblázat foglalja össze az eredményeket.

VI. TÁBLÁZAT.  
2,3-oxi-naftoesav dekarboxilezése.  
Kezdeti savszám: 281,0.

Katalizátor	Savszám		Katalizátor	Savszám	
	0,5 órai	1 órai		0,5 órai	1 órai
	forralás után			forralás után	
Katalizátor nélkül	29,23	28,6	2,2% NaCl	7,28	6,01
1% vaspor	8,80	7,70	2,3% MgCO <sub>3</sub>	19,6	13,3
2% vaspor	14,7	6,8	4,6% Ba (OH) <sub>2</sub>	14,12	2,62
10% vaspor	14,5	11,27	1,8% Zn por	27,5	6,73
2,3% CaCO <sub>3</sub>	15,22	6,5	2,7% ZnCl <sub>2</sub> sicc.	27,6	20,0
1,5% CaO	8,2	4,87	2,2% Sb por	11,22	3,69
2% Ca (OH) <sub>2</sub>	6,21	4,40	4,8% CuCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	11,54	8,51
3,5% CaCl <sub>2</sub> sicc.	27,9	5,5	3,6% As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,18	5,24
2,8% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	26,35	—	1,2% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4,56	4,00
2,2% NaOH	11,56	8,43			



A gőzfázisban történő dekarboxilezés vizsgálatához a ftálsavanhidridet választottuk modellnek. Az irodalmi részben ismertetett szabadalmi leírást alapul véve túlhevített vízgőzt fűvattunk át ftálsavanhidriden és az így keletkezett gőzkeveréket hordozós katalizátorral megtöltött csövön vezettük át. A kísérletet 2 sorozatban, 300—350 C°-on és 400 C°-on végeztük. A két legjobb katalizátor a cink-klorid és ferri-oxid volt. Érdekes, hogy cink-kloriddal, ferri-oxiddal és kupri-kloriddal átitatott horzsakő alkalmazásakor a hőmérséklet növelésével a benzoésav termelés növekedett; kalcium-karbonáttal átitatott forrkő esetén viszont a benzoésav termelés a hőmérséklet növelésével csökkent. A kísérlet-sorozat adatait a VII. táblázat foglalja össze.

## VII. TÁBLÁZAT.

*Ftálsav-anhidrid dekarboxilezése.*

Katalizátor	300—350 C°-on keletkezett benzoésav kitermelés:	400 C°-on keletkezett benzoésav kitermelés:
Forrkőre lecsapott $\text{CaCO}_3$	48,5 %	32,6 %
Tiszta horzsakő	—	nyomok
Horzsakőre lecsapott $\text{CaCl}_2$	nyomok	nyomok
„ „ $\text{Ca}(\text{OH})_2$	0	0
„ „ $\text{Fe}_2\text{O}_3$	0	60,7 %
„ „ $\text{ZnCl}_2$	0	66,75%
„ „ $\text{CuCl}_2$	12,14%	38,84%

Vizsgálataink folyamán tehát megállapítható volt, hogy a szerves savak fémsóinak száraz desztillációjakor a keletkezett termékek mennyisége katalizátorokkal befolyásolható. Ezek a vizsgálatok egyben azt is bizonyították, hogy víz, vagy vízáradó hozzátétek acetátokból az aceton keletkezését visszaszorítják.

A szabad savak dekarboxilezésénél katalizátorok a dekarboxilezést befolyásolják. A vapor minden esetben jó katalizátornak bizonyult. Náfténsav esetében jól dekarboxilező katalizátor volt még a foszforpentoxid is. A 2,3-oxi-náftoesavon pedig, ez lévén a legkönnyebben dekarboxilezhető sav, több, az előzőkön hatástalan katalizátor is hatásosnak bizonyult.

A sztearinsavval folytatott vizsgálatok azt mutatták, hogy a dekarboxilezés sebességét a katalizátor mennyiségének változtatása befolyásolja. A katalizátor mennyisége és a dekarboxilezés sebessége közti összefüggés azonban nem lineáris.

## Kísérleti rész.

*Nátrium benzoát száraz lepárlása.*

10 g nátrium-benzoátot frakcionáló lombikban, ólomfürdőn addig hevítettünk, míg az átdesztillálás teljesen megszűnt. Párhuzamos kísérletben a keletkezett desztillátum 3,1 g, illetőleg 3,2 g volt.

Az így nyert desztillátumból a benzolt ledesztillálva 1,77 g, illetőleg 1,84 g benzolt mutattunk ki. Ez a nyers desztillátum 57,09, illetve 57,50% -a.



A benzol desztillálása után a maradékból a difenilt vízgőz-desztillációval különítettük el. A keletkezett difenil mennyisége 0,47 g, ill. 0,44 g volt. Ez a nyers desztillátum 15,16, ill. 13,75%-a.

Az előző művelet maradékából a benzofenont *Fischer*<sup>14</sup> leírása alapján mutattuk ki. A ketonhoz fenilhidrazines reagenst és annyi alkoholt adunk, hogy melegítéssel átlátszó oldat keletkezzék. Ezt ½ órán át vízfürdön melegítjük. Az alkoholban nehezen oldódó kondenzációs termék ki szokott válni. Ha ez nem következne be, az alkoholt elpárologtatjuk és a kivált olajat hűtéssel kristályosítjuk. A termék forró alkoholból átkristályosítható. A reakció legkönnyebben ecetsavas közegben megy, ezért a következő fenilhidrazin reagens használata ajánlható: fenilhidrazin só-savas sóját kétszeres súlymennyiségű kristályos nátrium-acetáttal 8—10 rész vízben oldjuk.

A fenti módszerrel 0,01 g sötétbarna port nyertünk, melynek határozott olvadáspontja nem volt. Az igen kicsi anyagmennyiség miatt az átkristályosítás sem volt lehetséges.

#### *Nátrium-benzoát száraz lepárlása hozzátét anyagokkal.*

Mindenben az előzőekben ismertetett munkamenetet követtük. A hozzátét nátrium-karbonát és nátrium-bikarbonát porát elkevertük a nátrium-benzoát porral. Nátrium-hidroxidnál előbb a lúgot kevés vízzel oldottuk, a benzoesavas nátriummal péppé dörzsöltük és 100 C°-on szárítottuk. Ezt a száraz terméket desztilláltuk aztán. Az elemzés adatait a II. táblázat foglalja össze.

#### *Zsírsavak savszámának megállapítása.*

A savszám 1 g zsírsavban levő szabad zsírsav semlegesítéséhez szükséges kálium-hidroxid mennyisége milligrammokban. A vizsgálandó mintát 25 cm<sup>3</sup> alkoholban oldjuk és fenolftalein indikátor segítségével 0,1 n. alkoholos lúggal titráljuk.

Sztearinsav savszáma:

0,5846 g: 22,58 cm<sup>3</sup> 0,1 n. NaOH = 216,6

0,5206 g: 20,05 cm<sup>3</sup> 0,1 n. NaOH = 216,2

középértéke: 216,4.

#### *Ftálsavanhidrid dakorboxilezése.*

Katalizátor készítése: 250 g horzsakövet telített kalcium-klorid oldatban 1 óra hosszat forralunk. Az így átitatott hordozót állandó súlyig szárítjuk. Hasonlóan járunk el a többi hordozós katalizátor előállításakor, amennyiben 400 cm<sup>3</sup> vízben 50 g ferri-kloridot, illetve ugyanennyi cink-kloridot, vagy kupri-kloridot oldunk és ezekkel az oldatokkal 250—250 g horzsakövet forralunk. Az így preparált horzsakövet állandó súlyig szárítjuk. A horzsakő 8—10% katalizátort vett fel. Ferri-oxid, illetve kalcium-hidroxid hordozós katalizátor előállítása esetén az átitatott horzsakövet előbb NaOH oldatban áztatjuk és utána szárítjuk.

A dekarboxilezés alkalmával keletkezett termékből a benzoesavat kristályosítással különítjük el és o. p.-jával, illetőleg keverék o. p.-val identifikáljuk.



## IRODALOM:

1. W. Krönig: Zeitschr. angew. Ch. 37. 667 (1924).
2. E. Hügler und E. O. Hedman: Journ. prakt. Chem. (2), 107, 50 (1924).
3. Lásd: Paul Karrer: Lehrbuch der organischen Chemie, 280—281 (1939).
4. Lásd: Paul Karrer: Lehrbuch der organischen Chemie, 736 (1939).
5. L. Barth és J. Schreder: Ber. 12, 1256 (1897).
6. E. Péligot: Ann. 12. 41 (1834).
7. Csűrös Z., Dely Gy. és Zech K.: Magyar Kémiai Folyóirat 47, 91—111 (1941).
8. T. H. Easterfield és C. M. Taylor: D. R. P. 259, 191; Chem. Zblatt, 1913. I. 1740.
9. G. Schicht A. G. és A. Grün: D. R. P. 295, 657; Chem. Zblatt 1917. I. 293,
10. G. Schicht A. G. és A. Grün: D. R. P. 296, 677; Chem. Zblatt, 1917. I. 611,
11. M. A. Hébert: Bull. soc. chim. (3), 25, 428 (1901); (3), 29, 316 (1903); (3), 29, 322 (1903).
12. H. Aickelin és A. Johannsen (I. G. Farbenind.): D. R. P. 445, 565; Chem Zblatt, 1927. II. 868.
13. A. Johannsen (I. G. Farbenind.): D. R. P. 512, 565; Chem Zblatt 1936. I. 1962,
14. E. Fischer: Ber. 17, 576 (1884).

### Katalytische Decarboxylierung organischer Säuren.

(Aus dem Org.-chem. Technolog. Institut der Technischen Hochschule Budapest.)

Die organischen Säuren verlieren ihre Carboxylgruppen — nebst Abspaltung von Kohlensäure — mittels Erwärmung und eventuel mit Katalysatoren. Mit der katalytischen Decarboxylierung der Kolofonium-Harzsäuren befassten sich in ihren Untersuchungen Csűrös, Dely und Zech (Magyar Kémiai Folyóirat 47. 91—111. (1941).) Sie fanden, dass Eisenpulver und verschiedene Calciumsalze die Decarboxylierung beträchtlich beschleunigen, und — neben vielen anderen Katalysatoren — das  $P_2O_5$  eine besonders grosse decarboxylierende Wirkung hat. Sie nahmen immer die des 2% Kalks stöchiometrisch entsprechende Menge des Katalysators.

Nach Arbeiten andere Verfassern war auch die katalytische Decarboxylierung der Stearinsäure möglich und diesbezüglich wurden viele Verfahren geschaffen. Auch die katalytische Decarboxylierung des Phthalsäureanhydrids wurde industriell bemeistert.

Unsere Untersuchungen bei der trockenen Destillation des Na-benzoats — mit und ohne Katalysatoren — bewiesen nun, dass Zusatzstoffe sowohl die Qualität, wie auch die Quantität der Zersetzungsprodukten beeinflussen. Die Destillation mit 0,5 Mol  $Na_2CO_3$  sicc. ergab keinen Unterschied in der Menge des entstandenen Benzols, 1 Mol NaOH hingegen vergrösserte die Benzolausbeute von 32% auf 59%, 1 Mol  $NaHCO_3$  drückte aber die Ausbeute von 32% auf 19% zurück.

Während der Untersuchungen der freien Säuren beobachteten wir die Decarboxylierung der Stearin-, Naphten- und 2,3-Oxynaphtoesäuren. Am schwersten war hier die Stearinsäure zu decarboxylieren. Bei der Hitzebehandlung ohne Katalysatoren sank die Säurezahl während 8 Stunden von 216,4 nur auf 202,5. Als guter Katalysator hat sich hier Eisenpulver bewährt. Die Erhitzung bei der Siedetemperatur der Stearinsäure mit 10% Eisenpulver ergab nach 8 Stunden eine Säurezahl von praktisch Null.

Die Naphtensäure war etwas leichter decarboxylierbar. Hier erwies sich neben Eisenpulver auch  $P_2O_5$  als gut brauchbar. Die Säurezahl fiel von 290,9 nach 8 stündigem Kochen mit 10% Eisenpulver auf 45,15, und mit 1,2%  $P_2O_5$  auf 126,1.

Am leichtesten gelang es die 2,3-Oxynaphtoesäure zu decarboxylieren. Die leichtere Decarboxylierung ist in diesem Falle leicht zu erklären, da sich die zur Carboxylgruppe in ortho-Stellung befindende Hydroxylgruppe, als negativer Substituent die Decarboxylierung erleichtert. Nebst Eisenpulver und  $P_2O_5$  waren hier auch  $CaO$ ,  $CaCO_3$ ,  $Ca(OH)_2$ ,  $CaCl_2$  sicc.,  $Na_2CO_3$ ,  $Ba(OH)_2$ , Zn-Pulver und Sb-Pulver wirksam. Es war eine durchaus interessante Beobachtung, dass 1% Eisenpulver eine grössere decarboxylierende Wirkung erwies, als 2% desselben Pulvers. Die Änderung der Decarboxylierungsgeschwindigkeit — auf die Menge des Katalysators berechnet — ist also nicht linear.

Um dies zu überprüfen, unternahmen wir eine Untersuchungsserie, indem wir Stearinsäure mit 0,5% bis 10% Eisenpulver der Decarboxylierung unterwarfen. Auch dieser Versuch bewies, dass die oben erwähnte Änderung der Decarboxylierungsgeschwindigkeit keine lineare ist.



Um die Decarboxylierung auch in der Dampfphase studieren zu können, nahmen wir einige Versuche mit Phtalsäureanhydrid vor. Es erwies sich, dass diejenigen Katalysatoren, welche bei der Stearin- und Naphtensäure nicht wirksam waren, sich auch hier unwirksam benahmen. Gut hat sich aber  $\text{ZnCl}_2$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bewährt.

Zoltán Csűrös, József Makádi und Tibor Csók.

## Fluoridok meghatározása fotométerrel.\*

† Jendrassik Aladár és Dippold Anna.

Érk.: 1944. X. 5.

Egyikünk *Papp Szilárd*dal közösen korábban megjelent közleményében<sup>1</sup> foglalkozott már a fluoridok meghatározásával ivóvízben. Társ szerzőjével együtt ismertette a természetes vízfészeségekben nagyon kis mennyiségben előforduló fluoridok jelentőségét és a meghatározásukra újabban kidolgozott módszereket. A különböző eljárási módokat összehasonlítva a *Gad*-féle, a cirkon-hematoxinil lakkfestéknek a fluoridok által okozott elszíntelenedésére alapozott kolorimetriás eljárást (2) találták a legmegfelelőbbnek, de rámutattak annak hibáira is. Kimutatták, hogy nagy hátrányt jelent, hogy a *Gad* szerint készített cirkon-hematoxinil reagens színeződése minden alkalommal más és, hogy állás közben folytonosan változik, továbbá, hogy még jobban változó árnyalatú vöröses-barna színárnyalatok keletkeznek a vizsgált víznél és az összehasonlító oldatoknál a *Gad*-féle reagenst használva. Mindez pedig a meghatározás érzékenységét és pontosságát nagy mértékben csökkenti.

Mindenekelőtt tisztázták a cirkon-hematoxinil reagens színét előidéző folyamatokat. Kimutatták, hogy a hematoxinil semleges vizes oldatban a vízben oldott, majd a levegőből a vízben oldódó oxigén hatására először lassan vöröses-barna vegyületté alakul át, ily módon állás közben az oldat színe sárgás-vöröses színűvé változik, mely színeződés azonban nem állandó, hanem fokozatosan erősödik. Megállapították, hogy a hematoxinilnek ez a színes, oxidációs terméke cirkon-sókkal nem — mint *Grad* leírja — vöröses, hanem szép ibolya színeződést ad. Kitént az is, hogy a hematoxinil színes oxidációs terméke vizes oldatban levegő behatására lassan színtelen oxidációs terméké oxidálódik tovább, mely cirkon-sókkal barnás színeződést hoz létre és ez az oka a *Gad* által észlelt vörös színeknek. Tiszta ibolyaszínű, tehát egynemű és mindig azonos színerősségű reagens előállításához tehát mindig azonos mértékben oxidált hematoxinil oldatra van szükség. Ezenkívül az oxigén huzamos, különösen pedig további behatását el kell kerülni, ami vizsgálataik szerint a hematoxinil oldat megsavanyításával érhető el, amidőn a hematoxinil és termékei az oxigénnel már nem reagálnak.

Kimutatták azt is, hogy állandó erősségű és szép ibolyaszínű cirkon-hematoxinil reagens csak úgy állítható elő, ha jómaga is meg van védve az oxigén behatással szemben. Még fokozottabban szükséges az oxigén elbarnító hatása ellen védekezni a színösszehasonlítás céljából készített híg vizes oldatoknál.

\* Közlemény a Magyar Országos Közegészségügyi Intézet Vízügyi Osztályáról.

<sup>1</sup> Jendrassik Aladár és Papp Szilárd: Chem. Folyóirat, 1942. (XLIX) 137. oldal.



A felismert zavaró tényezők kiküszöbölése céljából a hematoxinin oldat, a cirkon-hematoxinin reagens és a színösszehasonlításra szolgáló oldatok készítésénél megfelelő eljárási módot vezettek be, ami a fluortartalom kolorimetriás meghatározását szép tiszta és általában mindig egyenletes erősségű színeződés mellett tette lehetővé. Ebből a célból a hematoxinin oldat készítését úgy szabályozták, hogy a tiszta, vagy átkristályosítással megtisztított hematoxinin teljesen színtelen oldatát meghatározott erősségű és időtartamú oxidációnak vetették alá, azáltal, hogy oldat készítéséhez használt vizet 20 perces levegő bevezetéssel oxigénnel telítették és az abban feloldott hematoxinint 24 óráig hagyták állni, ezután pedig a keletkezett sárgás oldatot sósav hozzáadásával tartósították. Az ilyen hematoxinin oldatból készített cirkon-hematoxinin reagenst úgy védtek meg az oxigénbehatástól, hogy a hígításra felhasznált desztillált vízbe, majd az elkészített reagensbe széndioxidot vezettek be a levegő elűzése céljából és utána a reagenst gondosan elzárták. A kolometriás meghatározás céljára a reagenssel készített megsavanyított híg vizes oldatokban az oxigénbehatást hidroxilamin klórhidrát oldat hozzáadagolással küszöbölték ki.

A közleményünkben leírt eljárási mód betartásával igen kielégítő pontosság volt a fluortartalom meghatározásánál elérhető. Azonban az egyszerű, szemmel végzett színösszehasonlítás természetszerűleg a megfigyelő egyéni színérzékenységtől függ és a szubjektív megítélés hibáit rejti magában. Egyes vízminták, vagy oldatok fluor-tartalmának meghatározásánál is elkerülhetetlen továbbá egy egész színösszehasonlító sorozat készítése. Mindez szükségessé tette, hogy a módszer pontosabbá tétele és a meghatározás egyszerűbb végrehajtása érdekében az eljárást a Pulfrich-fotometerrel végezhető színösszehasonlításra tegyük alkalmassá. Ezen munkánk közben több olyan körülményre lettünk figyelmesek, melyek az eredeti *Jendrassik—Papp*-féle eljárás megjavítását és egyszerűsítését teszik lehetővé.

Célunk eléréséhez mindenekelőtt az volt szükséges, hogy erősebb színeződéseket idézzünk elő, továbbá, hogy mindig pontosan azonos árnyalatú és erősségű színeződések legyenek létrehozhatók. Erősebb színeződésű reagens csak az oxidációs folyamat fokozásával volt elérhető, amelynek egyúttal megrövidítése is szükségesnek mutatkozott, a másodlagos oxidációhatás minél eredményesebb kiküszöbölése céljából, hogy a reagens mindig azonos színe legyen biztosítható. Ez utóbbi célból elkerülendő volt az is, hogy az oldat készítés közben a még szilárd hematoxinin körül képződő töményebb oldat is oxigén behatás alatt álljon. Elsősorban egyikünknek az a korábbi megfigyelése vezetett célhoz, hogy a hematoxininból a színes oxidációs termék keletkezése lúgos oldatban sokkal gyorsabb és erősebb. Tüzetesebb vizsgálat kiderítette, hogy az az oxidációs folyamat a legnagyobb mértékben függ a hidrogénion koncentrációtól és így azonos fokú oxidáció keresztülviteléhez az oxidációs hatás időtartamának és erősségének lerögzítése mellett, a hidrogénion koncentráció legpontosabb azonosságának biztosítása is szükséges. Megállapítást nyert továbbá az is, hogy melegítéssel színes oxidációs termék képződése jelentősen meggyorsítható. Mindezen megfigyelések felhasználásával teljesen azonos mértékben oxidált hematoxinin oldat gyors elkészítése nagy számú kísérleteink alapján a következő módon oldható meg a leggyorsabban (tehát az 1—2 napig tartó állás elkerülésével). A hematoxinint savanyított kb. 60 C°-ra melegített vízben kell feloldani. Így gyorsan oldó-



dik, anélkül, hogy oxidáció következne be. Ezután ugyancsak 60 °C-on a savat közömbösíteni kell és a hematoxin oldatot egy pH 1 és 2 közötti hidrogénion koncentrációra kell beállítani, amely azonban mindig teljesen ugyanaz legyen. Ezt lehetővé teszi az, hogy a hematoxin oldat oxigén-behatás alatt, lúg hozzáadás esetén színét ebben a hidrogénion koncentrációs közben egész jellegzetesen indikatorszerűen változtatja meg és pedig világossárgáról vörösré. Mivel azonban a színátcsapás pH 1-nél kezdődik és csak pH 3 körül ér véget, az azonos hidrogénion koncentráció biztosítása céljából szükséges volt a lúgadagolást úgy szabályozni, hogy a titrálás mindig pontosan ugyanarra a vörös, de még átmeneti színre történjen. Ez a színeződés a kongó-vörös indikátor bizonyos mennyiségével lúgos oldatban volt könnyen reprodukálható módon rögzíthető. A hidrogénion koncentráció teljesen pontos beállítása után még meghatározott időtartamú és erőteljes oxidációs behatásra van szükség, hogy az oxidálódás foka is mindig teljesen azonos legyen. Ez pontosan 60 °C-ra melegítés mellett finoman porlasztott levegő átbuborékoltatásával mutatkozott célszerűen megvalósíthatónak. Ezután az oxidált hematoxin oldatot meg-savanyítással kell tartósítani és vízcsap alá tartva lehűteni. Negyedóráig pihentetve az oldatot a cirkon-hematoxin reagens elkészítésére már fel is használható, és csak a reagensnek kell 24 óráig állni, úgyhogy ezáltal a reagens előkészítése az eredeti *Jendrassik—Papp*-féle előírással szemben közel a felére megrövidíthető.

A cirkon-hematoxin reagens mindig pontosan ugyanolyan színű lesz, ha megszabott feltételek betartásával készítjük el az oxidált hematoxin oldatot, a lakkfesték színének teljes kifejlődéséhez azonban 24 óráig állnia kell, még pedig oxigén-behatás teljes kiküszöbölése mellett, ami a színeződést változtatná, mert az ibolya színű festék egy része barna színű termékévé oxidálódna. Az oxigén behatás kiküszöbölhető úgy is, hogy a levegőt széndioxiddal üzzük ki és tartjuk távol. Sokkal egyszerűbben és tökéletesebben sikerül ez azonban — újabb kísérleteink alapján —, ha az oxigén hatását hidroxilamin klórhidrát segítségével kapcsoljuk ki, amidőn is hígításra víz helyett hidroxilamin klórhidrát-oldatot használunk.

A fotométerrel végzett színösszehasonlításoknál szerzett tapasztalataink alapján nem bizonyult célszerűnek egyszerűen a fényáteresztés mértékét meghatározni és azokat mint abszolút számokat lerögzíteni. Sokkal állandóbb értékeket kaptunk és a fényerősség egyenlőségének beállítása is sokkal könnyebb volt, ha a fotométerrel a fluoridtartalmú oldatokból készült színes oldatok fényáteresztését azonos módon, ugyanolyan mennyiségű cirkon-hematoxin reagenssel fluort nem tartalmazó desztillált vízből készült színes oldat fényáteresztésével hasonlítottuk össze. A színösszehasonlítási eljárásnak tehát azt a változatát választottuk, hogy a fluortartalomra vizsgált víz párlatából és desztillált vízből készítünk azonos módon színes oldatokat és azok fényáteresztését hasonlítottuk össze. A fényáteresztés arányának százalékban kapott értékeiből (relatív fényáteresztési érték) következtethetünk a fluortartalomra.

Miután nagyszámú kísérlettel tisztáztuk azt az eljárási módot, melynek betartásával valamely fluoridtartalmú oldatnál mért fényáteresztőképesség mindig azonos értékeket ad, kísérlet-sorozatokban megállapítottuk azokat a százalékban kifejezett fényáteresztési arányszámokat, melyek egyrészt fluoridmentes desztillált vízből, másrészt különböző mennyiségű fluoridot tartalmazó oldatokból készült színes oldatok között mutat-



koznak. A fényáteresztés mérése a Pulfrich-féle Stufen-fotométernél a 4-es színszűrővel mutatkozott a legalkalmasabbnak. Az I. táblázat mutatja az egyes kísérlet-sorozatoknál kapott értékeket. Mindegyik kísérletsorhoz egymástól teljesen függetlenül készített hematoxilin oldatot, illetve cirkon-hematoxilin reagenst használtunk, úgy, hogy az eljárás különböző fázisainál fellépő kísérleti hibák összességének kell a számadatokban jelentkezni. Az első oszlop desztillált vízzel kapott színes oldatok fényáteresztését

I. TÁBLÁZAT.

*A reakció oldatok fényáteresztése %-ban.*

Fluorid mg/l	Az összehasonlító oldat	1	2	3	4	5	6	7	Közép értéke
0	desztillált víz (abszolút érték)	33,05	38,55	38,00	33,05	40,80	38,75	40,25	—
0,25	fluorid mentes színes oldat (relatív érték)	90,35	93,50	91,65	91,75	90,95	91,20	90,90	91,47
0,50	„	84,55	87,05	86,55	86,20	83,45	84,50	83,95	85,18
0,75	„	77,95	81,65	80,55	80,60	79,45	79,90	80,90	80,14
1,00	„	71,35	75,90	71,00	75,80	76,05	74,10	75,50	74,24
1,25	„	68,35	71,31	70,90	70,20	71,40	71,15	68,70	70,28
1,50	„	65,35	65,60	65,45	65,60	68,60	68,20	66,35	67,87
1,75	„	62,35	62,45	64,30	63,60	65,30	65,45	64,00	63,92
2,00	„	59,55	60,70	62,02	61,05	62,85	63,00	62,30	61,49

adja meg százalékban kifejezve, amiből látjuk, hogy a keletkező színeződések között kisebb eltérések vannak, a hematoxilin tisztaságától függően. A további oszlopokban a különböző fluorid-mennyiségeknek megfelelő gyengébb színeződésű oldatok fényáteresztéseinek aránya, a fluoridot nem tartalmazó oldathoz viszonyítva, van százalékosan feltüntetve. Itt már sokkal közelebb fekvő értékeket kapunk azonos fluortartalmakhoz. Bár az értékeknél bizonyos szórás mutatkozik, az a literenként 0,1—1,0 mg fluoridot tartalmazó oldatokkal végzett meghatározásoknál mégsem olyan nagy, hogy a fluortartalom meghatározásában 20%-nál nagyobb hibát okozna, ami ennél az analitikai szempontból különösen kémiai tulajdonságokkal kevésbé rendelkező és igen kis mennyiségben meghatározásra kerülő elemnél nagyon jó eredménynek tekinthető. A szórás az 1,0—2,0 mg/l koncentrációknál leolvasható értékek között nagyobb, azonban a meghatározásnál elkövethető relatív hiba az egész meghatározási térközben nagyjából azonos.

A fentiekben vázolt megfigyeléseink és vizsgálataink alapján a fluortartalom meghatározását vízben a következő eljárással valósíthatjuk meg pontosan és egyszerűen:

### Kísérleti rész.

*Előkísérlet.* — Ezzel a kísérlettel határozzuk meg, hogy milyen vízmennyiségből célszerű kiindulni. A vizsgált vízből 50 cm<sup>3</sup>-t mérünk egy 100 cm<sup>3</sup>-es Erlenmeyer-lombikba és 2 cm<sup>3</sup> 5%-os hidroxilamin klórhidrárt

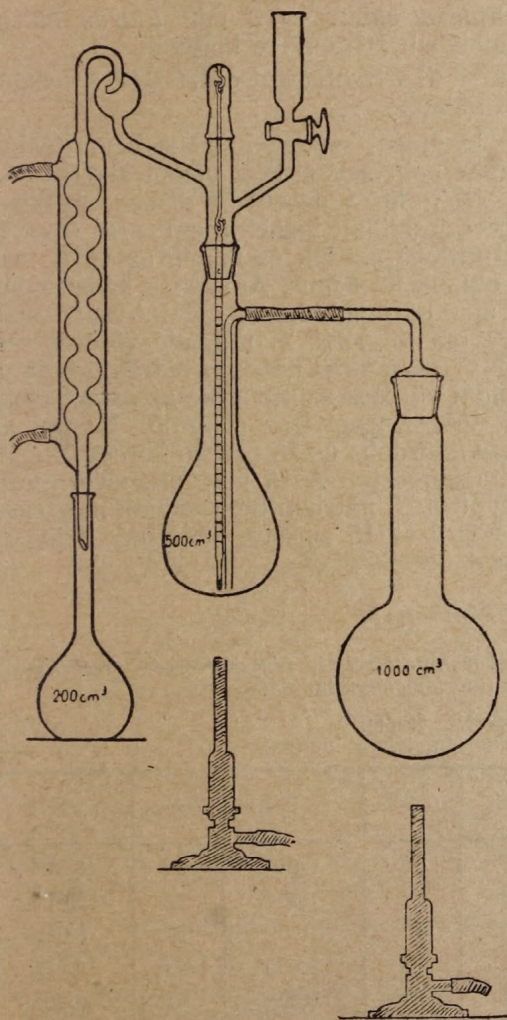


oldatot  $6\text{ cm}^3$  kénsav-sósav elegyet, valamint  $4\text{ cm}^3$  cirkon-hematoxin reagenst (4) adunk hozzá. Két óra múlva Pulfrich-féle Stufen-fotométerrel 4-es színszűrővel,  $30\text{ mm}$ -es üvegtartályban leolvassuk a fényáteresztő-képességet. Ha az  $65\%$ -nál nagyobb,  $100\text{ cm}^3$ -t, ha ennél kisebb, de  $38\%$ -nál nagyobb,  $200\text{ cm}^3$ -t, ha utóbbinál is kisebb,  $400\text{ cm}^3$ -t kell a vizsgálandó vízből desztillálás előtt  $50\text{ cm}^3$ -re bepárolni.

**Bepárlás és desztillálás.** — A vizsgálandó vízből az előkísérlet eredménye szerint  $100$ ,  $200$  vagy  $400\text{ cm}^3$ -t a desztilláló lombikba mérünk,  $4$

csepp  $1\%$ -os fenoltalein oldatot és annyi frissen készített normál nátriumkarbonát oldatot adunk hozzá, míg gyenge rózsaszínű színeződés mutatkozik. A desztilláló készüléket (1. ábra) összeállítjuk, és a lugosított vizet  $50\text{ cm}^3$ -re bepároljuk, majd a desztilláló lombik csapos tölcserén  $20\text{ cm}^3$   $1:1$  higítású kénsavat (1) csurgatunk hozzá. A desztilláló lombikot és a vízforraló lombikot melegíteni kezdjük és a melegítést úgy szabályozzuk, hogy a desztilláló lombikban a hőmérséklet állandóan  $115\text{--}120^\circ\text{C}$  között legyen. A párlatot  $200\text{ cm}^3$ -es mérőlombikban fogjuk fel, melybe előzőleg  $4\text{ cm}^3$   $5\%$ -os hidroxilamin klórhidrát oldatot (2) mérünk. Midőn a párlat a  $200\text{ cm}^3$ -es jelet eléri, minden fluor átkerült a párlatba. Kivételesen nagy fluoridtartalom esetén a vízből csak  $50\text{ cm}^3$ -t mérünk le és előzetes bepárlás nélkül hajtjuk végre a desztillálást.

**Szinösszeállítás.** — A  $200\text{ cm}^3$  folyadékból  $50\text{ cm}^3$ -t  $100\text{ cm}^3$ -es Erlenmeyer lombikba mérünk. Ugyanilyen lombikba mérünk  $50\text{ cm}^3$   $0,1\%$ -os hidroxilamin klórhidrát oldatot (3). Mindkét oldathoz  $4\text{--}4\text{ cm}^3$  cirkon-hematoxin reagenst (4) és  $6\text{--}6\text{ cm}^3$  kénsav-sósav elegyet (5) adunk. Mindkét oldatot jól elkeverjük és  $2$  órai állás után két  $30\text{ mm}$ -es tartályt megtöltünk velük, majd a két oldat



1. ábra.

fényáteresztésének arányát, 4-es színszűrőt használva, a Pulfrich-féle Stufen-fotométerrel leolvassuk. Az így kapott százalékos értékeknek megfelelő fluoridtartalmat a II. táblázatból, vagy a 2. ábrából olvashatjuk le.



Mivel a táblázat a párlat 50 cm<sup>3</sup>-ének fluortartalmát adja meg, amennyiben valamely vizsgált víz fluortartalmát 1 literben akarjuk megkapni, a leolvasott számértéket meg kell szorozni:

100 cm<sup>3</sup> bepárlásánál 40-el, 200 cm<sup>3</sup>-nél 10-el, 400 cm<sup>3</sup>-nél 10-el.

**Az oldatok készítése.** — 1. *1:1 hígítású kénsav.* — Tömény kénsavat melegítéssel 10 percig gőzölögtetünk (az esetleges fluortartalom elűzése céljából). Lehűlés után ugyanolyan térfogatú desztillált vízzel hígítjuk.

2. *5%-os hidroxilamin klórhidrát-oldat.* — 5 g hidroxilamin klórhidrátot 100 cm<sup>3</sup> desztillált vízben oldunk.

3. *0,1%-os hidroxilamin klórhidrát-oldat.* — 2 cm<sup>3</sup> 5%-os hidroxilamin klórhidrát-oldatot mérőlombikban 100 cm<sup>3</sup>-re hígítunk.

4. *Cirkon-hematoxilin reagens.* — a) Cirkonnitrát oldat. 0,87 g cirkonnitrátot 100 cm<sup>3</sup> desztillált vízben oldunk.

b) *Oxidált hematoxilin oldat.* Majdnem színtelen, tiszta hematoxilint használunk. Ha a készítmény megbarnult, savanyított vízből átkristályosítjuk (10 g hematoxilint oldunk 50 g forró desztillált vízben, melyhez 0,5 cm<sup>3</sup> n. sósavat adunk). 100 cm<sup>3</sup> desztillált vízhez 5 cm<sup>3</sup> n/10 sósavat adunk, a folyadékot 60 C°-os vízfürdőbe állítjuk és midőn az oldat már felmelegedett, 0,1 g hematoxilint oldunk fel benne. Amidőn a hematoxilin teljesen feloldódott, azon melegen n/50 nátriumhidroxid oldatot csurgatunk hozzá, mindaddig, míg a halványsárga folyadék maradandó vöröses színeződést ölt. Ezután további néhány csepp n/50 nátrium hidroxid oldatot adunk hozzá mindaddig, míg az oldat vöröses színeződése az összehasonlításhoz szolgáló kongóvörös oldat (c) színével lesz egyenlő. Ezután az oldatot visszahelyezzük a 60 C°-os vízfürdőbe és 15 percen keresztül gázporlasztóval levegőt vezetünk rajta keresztül. A 15 perc elteltével gyorsan (csap alatt) lehűtjük, az elfogyott n/50 nátrium hidroxidnak megfelelő mennyiségű n/10 sósavat adunk hozzá és 15 pernyi állás után felhasználjuk a cirkon-hematoxilin reagens készítéséhez.

## II. TÁBLÁZAT.

*A fluoridmentes színes oldattal összehasonlított relatív fényáteresztési értékeknek megfelelő fluoridmennyiség.*

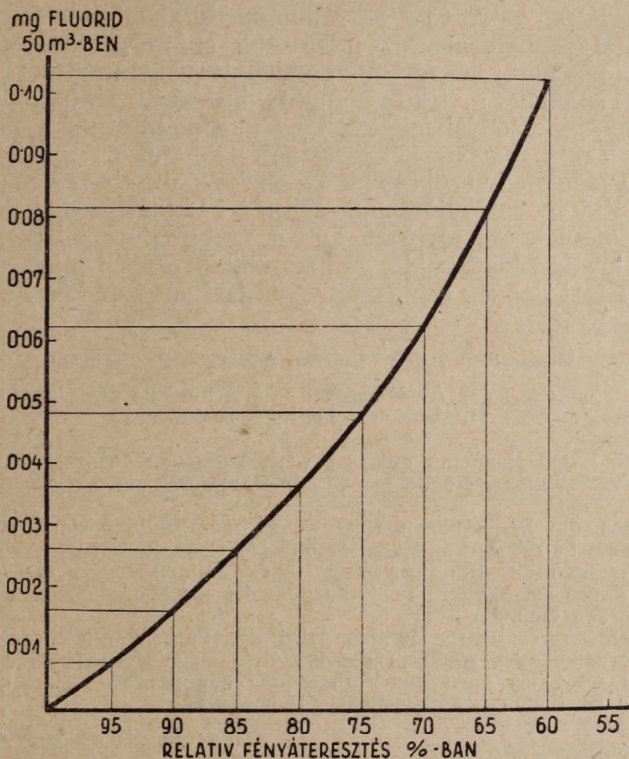
A = relatív fényáteresztés %-ban.

F = 50 cm<sup>3</sup> párlat fluoridtartalma mg-ban.

A	F	A	F	A	F	A	F
60	0,103	70	0,062	80	0,036	90	0,016
61	0,099	71	0,059	81	0,034	91	0,014
62	0,094	72	0,056	82	0,032	92	0,012
63	0,089	73	0,053	83	0,030	93	0,011
64	0,085	74	0,050	84	0,028	94	0,010
65	0,081	75	0,048	85	0,026	95	0,008
66	0,077	76	0,045	86	0,024		
67	0,073	77	0,042	87	0,022		
68	0,069	78	0,040	88	0,020		
69	0,065	79	0,038	89	0,018		



c) *Lúgos kongóvörös oldat.* — 0,5 g kongóvöröst 500 cm<sup>3</sup> 50 %-os alkoholban oldunk. Színösszehasonlító folyadék készítéséhez az alkoholos oldatból 2 cm<sup>3</sup>-t 100 cm<sup>3</sup> desztillált vízhez adunk és 1 cm<sup>3</sup> n/50 nátrium-hidroxid oldattal meglúgosítjuk. A színösszehasonlító folyadékot mindig frissen készítjük.



A fluord mentes színes oldattal összehasonlított relatív fényáteresztési értékeknek megfelelő fluorid mennyiség.

d) *Reagens.* — 50 cm<sup>3</sup> 0,1 %-os hidroxilamin klórhidrát oldathoz 4 cm<sup>3</sup> cirkonnitrát oldatot (a) és 40 cm<sup>3</sup> oxidált hematoxin oldatot (b) adunk, majd az elegyet 0,1 %-os hidroxilamin klórhidrát oldattal 100 cm<sup>3</sup>-re töltjük fel. A lombikot jól elzárjuk és tartalmát 24 órán át állni hagyjuk. A reagens 3 napig használható.

5. *Kénsav-sósav elegy.* — 100 cm<sup>3</sup> n. kénsavat 100 cm<sup>3</sup> n. sósavval elegyítünk.

Annak megállapítása céljából, hogy a cirkon-hematoxin reagens megfelelő-e és hogy a kísérleti körülmények megfelelnek-e, az I. táblázat eredményeinek, a módszer alkalmazása előtt célszerű néhány ismert fluortartalmú oldattal színösszehasonlítást végezni.

Az itt leírt módszer pontosságáról nagyobb számú vízmintával végzett kísérlettel győződhattünk meg, amidőn is a színösszehasonlítást többször, ha arra mód volt, különböző mennyiségekből kiindulva végeztük el.



Az így kapott gyakorlati jelentőségű eredményekről külön közleményben fogunk beszámolni. Fluormeghatározási módszerünk természetesen nem csak a különböző vízelőfordulások fluor tartalmának meghatározására alkalmas, hanem véle más anyagokban, pl. élelmiszerekben előforduló fluor mennyisége is — a vizsgálati anyag megfelelő előkészítése után — ugyan-csak könnyen és pontosan meghatározható.

**Összefoglalás.** — A *Gad* és *Naumann* által először leírt, *Jendrassik* és *Papp* által szabatosabb és pontosabb eljárássá kidolgozott cirkon-hematoxin reagenssel végzett fluor meghatározási módszert tovább tökéletesítettük. Tisztáztuk a cirkon-hematoxin-lakkfesték oxidált hematoxin komponensének képződési feltételeit és megállapítottuk a mindig azonos minőségű és színű reagens készítéseinek szabatos és gyors módját. További hibaforrásokat kiküszöböltünk ki, melyek az eljárás pontosságát befolyásolták. Kidolgozott eljárásunk alapján a színösszehasonlítás Pulfrich-féle Stufen-fotométerrel történik, ami a szubjektív színösszehasonlítással elkövethető hibákat kiküszöböli és elkerülhetővé teszi minden egyes meghatározásnál terjedelmes színösszehasonlítási sorozat készítését.

### **Bestimmung der Fluoride mit dem Photometer.**

(Mitteilung aus der Abteilung für Wasserhygiene des Ungarischen Hygienischen Instituts, Budapest.)

Die von *Gad* und *Naumann* zuerst beschriebene, von *Jendrassik* und *Papp* verbesserte Fluorbestimmungsmethode mit Zirkon-Hämatoxylinlösung wurde von uns weiter verfeinert.

Wir stellten die Bedingungen fest, welche zur Bildung der oxydierten Hämatoxylinkomponente in der Zirkon-Hämatoxylin-Lackfarbe führen und geben eine genaue und rasche Methode zur Bereitung des Hämatoxylin-Reagens von immer gleicher Qualität und Farbe an. Weitere Fehlerquellen, die die Pünktlichkeit der Methode beeinflussten, wurden eliminiert.

Nach unserer verbesserten Methode wird der Farbenvergleich mit den Pulfrich-Photometer vorgenommen, wodurch die mit dem subjektiven Farbenvergleich verursachten Fehler wegfallen und die Vorbereitung umfangreicher Farbenvergleichen bei jeder einzelnen Bestimmung verüberflüssigt werden.

† *Aladár Jendrassik* und *Anna Dippold*.

## **Fémek és ötvözetek oldásakor bekövetkező veszteségről.**

† *Hertelendy László*.

Érk.: 1944. VII. 8.

**1. Bevezetés.** — Fémek és ötvözetek elemzésekor az első művelet a bemért minta feloldása. Ez a bemért fém (ötvözet) veszteségével járhat, ami az eredmény hibásságát okozhatja. Veszteség két okból következhet be:

1. Gyors és tökéletes oldás céljából oldásra rendszerint a vizsgálandó fém (ötvözet) jól és gyorsan oldó savat vagy lúgot használunk. A gyors oldás élénk gázfejlődéssel (hidrogén, nitrogén-oxidok) jár. A fejlődő gáz apró folyadékcseppeket ragad magával és ha nincs idő és mód, hogy finom, ködszerű cseppecskék a gáztól elkülönülve a folyadékba visszahulljanak, veszteség következik be.

2. Veszteség történhet egyes fémek (ötvözetek) oldásakor bizonyos fémek különleges tulajdonságai miatt. Így például az ón és magas óntar-



talmú ötvözetek sósavban oxidáló szerrel végzett oldáskor az ón-IV-klorid illékonysága miatt Hertelendi<sup>1</sup> szerint tetemes veszteség következhet be, hacsak nem gondoskodunk megfelelő edény alkalmazásával a veszteség csökkentéséről.

Míg a második esetben említett veszteség csak bizonyos fémek oldásakor következik be és így különleges és megfelelő óvintézkedéssel csökkenthető vagy megszüntethető, addig az első lehetőség általában minden fém és ötvözet oldásakor bekövetkezhet és az eredmény pontatlanságát okozhatja.

A feloldáskor bekövetkező veszteségről az analitikai irodalomban kevés említést találunk. Általában a feloldást óraüveggel fedett főzőpohárban, Erlenmeyer-lombikban, vagy a szájában tölcserrel lezárt Erlenmeyer-lombikban ajánlják. A feloldás e módját minden esetben kielégítőnek tartják, más óvatossági szabályt általában nem írnak elő. Így *F. P. Treadwell*<sup>2</sup> könyvének második részében a kvantitatív kémiai műveletek leírásában a fémek és ötvözetek oldásáról nem tesz külön említést és az egyes ötvözetek elemzésének ismertetésekor (pl. a bronz-ötvözetek elemzésének leírásában<sup>3</sup>) óraüveggel lefedett főzőpoharat ajánl. *H. Biltz, W. Biltz*<sup>4</sup> könyvük „bevezetésében” az általános analitikai műveletek leírásában ugyan csak nem tesznek említést a fémek és ötvözetek feloldásának minkéntjéről, csak az ötvözetek elemzésének ismertetésében<sup>5</sup> szólnak erről, de ők is csak óraüveggel lefedett poharat ajánlanak. *H. Lux*<sup>6</sup> „Praktikum”-ában úgy az általános részben, mint a részletes részben (pl. a bronzelemzés leírásában<sup>7</sup>) óraüveggel lefedett poharat, vagy szájában tölcserrel elzárt Erlenmeyer-lombikot ajánl. Az „Analyse der Metalle”<sup>8</sup> első kötete (Schiedsverfahren) számos fém és ötvözet elemzési előírását tartalmazza, de a minta feloldását általában csak óraüveggel lefedett pohárban, vagy Erlenmeyer-lombikban végzi. *W. F. Hillebrand, G. E. F. Lundell*<sup>9</sup> könyvükben nem tesznek említést a gáz-áramtól elragadott cseppecskék okozta veszteségről, csupán megfelelő módszer kiválasztását írják elő az illékony komponensek meghatározásakor. Különleges oldási eljárást találunk *L. W. Winkler*<sup>10</sup> könyvében. A sárgaréz elemzéséhez olyan Kjeldahl-lombikban végzi a minta feloldását, amelynek nyakán szűkítés van. A szűkítés fölé vattát helyez és az oldás befejezése után a vattát átmossa. *Berl—Lunge*<sup>11</sup> második kötetének második részében *K. Wagenmann* említi a réz-elemzésnél a gázfejlődéssel járó veszteség fontosságát és annak csökkentésére nagyméretű, óraüveggel lefedett főzőpoharat ajánl, teljes megszüntetésére pedig edényzetet ír elő: az oldólombikba csiszolattal felzet csat-

<sup>1</sup> Hertelendi L.: Zeitschrift für anal. Chemie, 124. (1942), 277.

<sup>2</sup> F. P. Treadwell: Kurzes Lehrbuch der anal. Chemie, 11. kiadás (1939, Wien), 2. kötet.

<sup>3</sup> F. P. Treadwell: Idézett mű, 195. oldal.

<sup>4</sup> H. Biltz, W. Biltz: Ausführung quantitativer Analysen, 3. kiadás (1940, Leipzig).

<sup>5</sup> H. Biltz, W. Biltz: Idézett mű, 228. oldal.

<sup>6</sup> H. Lux: Praktikum der quantitativ anorganischen Analyse (1941, Berlin).

<sup>7</sup> H. Lux: Idézett mű, 143. oldal.

<sup>8</sup> Analyse der Metalle. Schiedsverfahren. Herausgegeben vom chemiker Fachausschuss des Metall und Erz e. V. Gesellschaft für Erzbergbau, Metallhüttenwesen und Metallkunde in NSBDT (1942, Berlin).

<sup>9</sup> W. F. Hillebrand, G. E. F. Lundell: Applied Inorganic Analysis, with special reference to the analysis of metals minerals and rocks (1929 New York).

<sup>10</sup> L. W. Winkler: Ausgewählte Untersuchungsverfahren für das chemische Laboratorium (1931, Stuttgart), 120. oldal.

<sup>11</sup> Berl—Lunge: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, II. kötet, 2. rész, 8. kiadás (1932, Berlin) 1175. oldal.



lakozik. A fejlődő gáz vízrétegen buborékol át, ott megszabadul a magával ragadott folyadékcseppecskéktől. Az oldás végén a mosófolyadék az oldóedénybe ömlik. A fejlődő gáz okozta veszteségre *I. M. Kolthoff* és *E. B. Sandell*<sup>12</sup> könyvükben különösen felhívják a figyelmet, de elegendőnek tartják az oldó savnak óvatos hozzáadását a mintához és az oldás óráüveggel lefedett pohárban történő (óvatos) keresztülvitelét.

A felsorolt szerzők tehát általában óráüveggel lefedett poharat ajánlanak és a veszteség lehetőségéről még csak nem is tesznek említést, kivéve *L. W. Winkler*t, *K. Wagenmann*t, továbbá *I. M. Kolthoff* és *E. B. Sandell*t. Nem találtunk az irodalomban olyan munkát, amely pontosan megmérte volna az egyes oldásmódokkor bekövetkező veszteséget. Nem tudjuk, hogy az általában ajánlott óráüveggel lefedett pohárban végzett oldáskor ténylegesen mekkora a veszteség. Feltételezhető, hogy vannak elemzési módszerek, amelyeknek pontossága nagyobb, mint amekkora veszteséget az óráüveggel lefedett pohárban történő oldás okoz és ilyen esetekben ez az oldásmód nem alkalmazható. Másrészt valószínű, hogy kisebb pontosságot követelő elemzésekkor a módszer kielégítő és így alkalmazható. Fontos volna, hogy az általánosan alkalmazott óráüveggel lefedett pohárban végzett oldáskor a veszteség abszolút nagyságát ismerjük, mert így összhangba lehet hozni a feloldási módot az elemzési módszer pontosságával. Ha feloldáskor a veszteség nagyobb, mint az alkalmazott elemzési módszer pontossága, akkor valamilyen módon a veszteséget csökkenteni kell. Ha viszont az oldási veszteség kisebb, mint az alkalmazott elemzési módszer pontossága, akkor a feloldás ezen módja alkalmazható. Sem *L. W. Winkler*, sem *K. Wagenmann* nem győződött meg arról, hogy pontosabb feloldási módszer valóban szükséges-e, tehát, hogy a feloldás okozta veszteség nagyobb hibát okoz-e, mint maga az elemzési módszer, csupán lehetőleg veszteségmentes oldási módszert akartak kidolgozni. Nem tudták és nem is vizsgálták, hogy valóban szükség van-e kisebb veszteséggel járó feloldási módszerre.

Laboratóriumunkban tanulmány tárgyává tettük a különböző feloldási módokkor a fejlődő gáz okozta mechanikus veszteség nagyságának meghatározását, hogy ezáltal választ kapjunk arra, mekkora az így bekövetkezett veszteség, továbbá, hogy megfelelő-e minden esetben a feloldás általánosan alkalmazott módja az óráüveggel lefedett pohárban végzett oldás, vagy kell-e, és ha igen, mikor, különleges veszteségmentes oldási módszereket alkalmazni.

**2. Elméleti megfontolások.** — Kiszámítottuk (és az I. táblázatban összefoglaltuk), hogy ha valamely mintában a meghatározandó alkatrész mennyisége 1, 50, illetve 100%, akkor az oldáskor bekövetkező különböző nagyságú (és pedig 10, 1 és 0,1%-os) veszteség az eredményben rendre mekkora hibát okoz.

Az adatokból nyilvánvaló, hogy mennél nagyobb százalékban van jelen a meghatározandó alkatrész, annál nagyobb az ugyanakkora oldási veszteség által okozott hiba. Ha egy ötvözetben 1% nagyságrendben jelenlévő alkatrészt kell meghatározni és az oldáskor a veszteség 1%, akkor eredményül 1% helyett 0,99%-ot kapunk. Kevés olyan analitikai eljárás van, amelyik bizonyosan nagyobb pontosságot szolgáltat ennél, tehát valószínű, hogy ebben az esetben ekkora oldási veszteségnek nincs jelen-

<sup>12</sup> *I. M. Kolthoff, E. B. Sandell: Textbook of quantitative Inorganic analysis (1938 New York), 233. oldal.*



## I. TÁBLÁZAT.

I. A feloldáskor bekövetkező különböző nagyságú veszteség által okozott hiba.

A mintában a meghatározandó alkatrész %	A bemért mintából a feloldáskor bekövetkezett veszteség %	A helyes érték (1, 50 és 100% helyett, kapott érték %)	Az oldási veszteség által okozott hiba	
			abszolút %	relatív %
1	10	0,9	0,1	10
	1	0,99	0,01	1
	0,1	0,999	0,001	0,1
50	10	45	5	10
	1	49,5	0,5	1
	0,1	49,95	0,5	0,1
100	10	90	10	10
	1	99	1	1
	0,1	99,9	0,1	0,1

tősege. Ha azonban egy ötvözetben 50% nagyságrendű alkatrészt kell meghatározni, akkor ugyanakkora (1%) oldási veszteséget feltételezve 50% helyett csak 49,5%-ot kapunk és ennél az eltérésnél a legtöbb analitikai módszer nagyobb pontosságot eredményez. Ebben az esetben az oldási veszteség tehát nem hanyagolható el. Már 1%-nyi oldási veszteség is jelentékeny hibát okoz, ha a meghatározandó alkatrész nagyobb (pl. 50%) nagyságrendű. Az oldási veszteség abszolút nagyságára némi előzetes tájékoztatást nyújt, ha meggondoljuk, hogy egy gramm bemérésénél 0,01 gramm jelent 1% veszteséget, és ha az oldás 20 cm<sup>3</sup> savban történik, akkor ez az oldó folyadék 0,2 cm<sup>3</sup>-ének folyadék cseppecskék alakjában lefolyt eltávozását jelenti. Rézötvözetek óraüveggel lefedett pohárban történő oldásakor megfigyelhető, hogy az óraüvegen kondenzált vízcsepp réz-ionoktól kék színű. A réz-ionok csak a fejlődő gáz által elragadott folyadék cseppecskékből juthattak a kondenzált vízcseppbe. Feltételezhető, hogy az óraüveg és a pohár pereme közti résen, ahol a gáz kiáramlik, elég nagy mennyiségű folyadékcseppecske távozik el.

Az oldási veszteség mértékét ezek szerint három tényező szabja meg:

1. a meghatározandó alkatrész nagyságrendje,
2. a feloldáskor bekövetkező veszteség abszolút nagysága, és
3. az alkalmazott elemzési módszer pontossága.

Minél nagyobb a meghatározandó alkatrész százalékos nagysága és minél nagyobb az elemzési módszer pontossága, annál kisebb veszteség engedhető meg. Hogy bizonyos nagyságrendben jelenlevő alkatrész bizonyos pontosságú analitikai módszerrel végzett meghatározásakor milyen oldási módszer alkalmazható, az a feloldáskor bekövetkező veszteség abszolút nagyságától függ. Dolgozatunk célja a különböző oldási módokkor bekövetkező veszteség nagyságának meghatározása és válaszadás arra, hogy milyen oldási módszer mikor alkalmazható.

Az oldási veszteség meghatározására olyan, lehetőleg nagy tisztaságban rendelkezésre álló fémet kerestünk, amelyet valamilyen analitikai



módszerrel, lehetőleg nagy pontossággal meg tudunk határozni. Azért alkalmaztunk tiszta fémeket és nem valamely ötvözetet, hogy az oldási veszteség által okozott hiba a legnagyobb, és így a legjobban mérhető legyen. A mintát különböző módokon feloldottuk és az oldatban elvégeztük a meghatározást. A bemért és talált fémmennyiség különbsége az oldáskor bekövetkezett veszteség. A kísérletek elvégzésére legalakalmasabbnak látszott az elektrolitikusan tisztított réz, a meghatározásra pedig az elektrolitikus leválasztás. A vizsgálat menete tehát az volt, hogy az elektrolízis különböző módokon feloldottuk, azután az oldatból elektrolízissel réz-meghatározást végeztünk.

**3. A kísérletek kivitele és eredményei.** — A kísérletekhez ipari elektrolízis használtunk, amelyet laboratóriumban elektrolízissel még kétszer tisztítottunk. Ebből a rézből forgácsot készítettünk, 10 grammját bemértük és feloldottuk. Ötféle feloldási módot vizsgáltunk és hasonlítottunk össze, éspe dig:

1. 300 cm<sup>3</sup>-es óraüveggel lefedett pohárban.

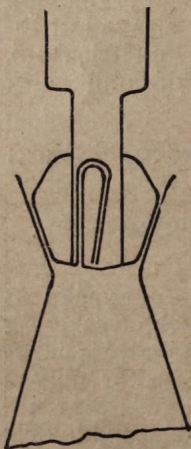
2. 800 cm<sup>3</sup>-es óraüveggel lefedett pohárban. — Ebben az esetben a pohár nagyobb mérete miatt több idő és lehetőség volt, hogy a folyadék-cseppecskék visszahulljanak a folyadékba.

3. Óraüveggel lefedett 300 cm<sup>3</sup>-es Erlenmeyer-lombikban.

4. Az *L. W. Winkler* által leírt módon, szűkített nyakú Kjeldahl-lombikban, a szűkítés fölé vattát helyezve. Az oldás befejezte után a vattacsomót átmostuk. Az átöblítés könnyen megy, mert a lombikban levő levegő lehül és így a nyomáscsökkenés a mosóvizet beszívja.

5. A feloldás ötödik módja az ábrán bemutatott felzettel ellátott edényben történt. A készülék tulajdonképpen kicsi gázmosópalack, amely csiszolattal csatlakozik az oldóendényre. Kísérleteinkhez 300 cm<sup>3</sup>-es főzőpohár méreteivel megegyező edényre készítettük a felzetet, széles átmérőjű csiszolattal. A szélesnyakú edény lehetővé tette, hogy a feloldás befejezte

után a felzetet eltávolítva ugyanabban az edényben végezzük az elektrolízist és ezáltal az átmosás okozta hiba-lehetőséget is kiküszöböljük. Ezzel a készülékkel végzett oldás volt ugyanis az összehasonlítási alap és ezért itt a veszteségeket a minimumra igyekeztünk leszorítani. Általában azonban célszerűbb a felzetet Erlenmeyer-lombik nyakára csiszoltatni, mert a kisebb átmérőjű csiszolat könnyebben és egyszerűbben előállítható és kezelhető. A készülékben a minta feloldása úgy vihető keresztül, hogy a bemért mintát az edénybe szórjuk, ráöntjük az oldósavat, rátesszük a csiszolattal csatlakozó felzetet, vizet öntünk a csiszolat feletti vályúba a tökéletes tömítés biztosítására és a gázfejlődés megindulta után a gázmosóba vizet öntünk. A mosó mérete olyan, hogy 10—15 cm<sup>3</sup> víz körülbelül félig megtölti. A mosó felső szabad száját óraüveggel fedjük le. A fejlődő gáz a folyadékoszlopon átbuborékolva távozik és itt a magával ragadott folyadékcseppecskéket leadja. Vigyázni kell arra, hogy az oldás egyenletes legyen és hogy az oldás közben a gázfejlődés és a hőmérséklet ne csökkenjen. Ha ugyanis ez bekövetkezik, akkor az edényben a gáznyomás csök-



Fém és ötvözet-minták veszteségmentes feloldására alkalmas Erlenmeyer-lombik csiszolt felzete.



ken és a mosóból a mosóvíz az oldósavba ömlik, amely így felhigul. Amint a feloldás már vége felé jár, a mosóvíz a nyomáscsökkenés miatt az oldóedénybe szívódik. Ez rendszerint valamivel előbb történik meg, mint a teljes feloldódás, de ilyenkor a gázfejlődés már olyan lassú, hogy nem okoz számottevő veszteséget. A teljes feloldódás után a mosóba vizet öntünk. Az erősen beszívódik, minthogy lehülés és ennek folytán nyomáscsökkenés következik be. A mosót kétszer-háromszor átöblítjük, majd a felzetet leemeljük. Most a csiszolat feletti vályúban lévő víz lemossa a csiszolatot és a felzet belső részét, de ez utóbbit még desztillált vízzel néhányszor bemossuk.

A különböző tényezőknek a veszteségre gyakorolt hatásának kimutatására hígabb és töményebb savban végeztük az oldást. Egyszer igen óvatos és enyhe melegítéssel, egyszer pedig az oldás ideje alatt állandóan, csaknem forrásban tartva az oldatot. A vizsgálatokhoz 10 g. rézforgácsot mértünk be, oldottunk fel, és elektrolizáltunk. A bemért mennyiséget azért választottuk ilyen nagynak, hogy a meghatározás pontosságát fokozzuk és az oldáskor bekövetkező minél kisebb veszteséget is mérhessük. A meghatározás egyes műveleteinél (bemérés, elektrolízis, stb.) a hiba biztosan kisebb volt, mint 0,001 g., így 10 g. anyagot bemérve a meghatározás pontossága nagyobb volt, mint 0,01 %. Ilyen módon tehát az oldáskor bekövetkező 0,01% veszteséget már ki lehetett mutatni.

10 g. rézforgács feloldásához 50 cm<sup>3</sup> 1,2 fajsúlyú HNO<sub>3</sub> és 8 cm<sup>3</sup> cc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elegyet használtunk, és pedig egyszer ezt az elegyet hígítás nélkül, majd 100 cm<sup>3</sup>-re hígított oldatát. A feloldás után a folyadékot a 2., 3. és a 4. feloldási módokkor 300 cm<sup>3</sup>-es főzőpohárba mostuk (az 1. és 5. oldási módokkor nem kellett átmosni, mert 300 cm<sup>3</sup>-es pohárban történt az oldás), ott 200 cm<sup>3</sup>-re hígítottuk, és *Cl. Winkler*-féle elektródokkal 24 órán át 0,8—1,0 ampére áramerősséggel elektrolizáltuk. Előzetes kísérleteink szerint a fenti savelegyen veszteségmentesen oldott réz 200 cm<sup>3</sup>-re hígított oldatából ilyen körülmények között tökéletesen leválik és a visszamaradt oldatban réz nem mutatható ki. Az elektrolízis végeztével az áramot bekapcsoltan hagyva, az elektrolitot vízzel cseréltük ki, majd a katódot lemostuk, szárítottuk és mértük.

## II. TÁBLÁZAT.

10 g. réz 50 cm<sup>3</sup> 1,2 fajsúlyú HNO<sub>3</sub> és 8 cm<sup>3</sup> cc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 100 cm<sup>3</sup>-re hígított oldatában enyhe melegítéssel oldva.

A feloldás módja	A feloldás ideje	Bemért Cu g.	Lemért Cu g.	Veszteség	
				g.	%
1. Óraüveggel lefedett 300 cm <sup>3</sup> -es pohárban	2-2½ óra	10,2120	10,2079	0,0041	0,04
2. Óraüveggel lefedett 800 cm <sup>3</sup> -es pohárban		10,0022	9,9992	0,0030	0,03
3. Óraüveggel lefedett 300 cm <sup>3</sup> -es Erlenmeyer-lombikban		10,1232	10,1191	0,0041	0,04
4. <i>L. W. Winkler</i> szerint		10,3123	10,3121	0,0002	0,00
5. Az 1. ábrán mutatott felzettel ellátott edényben		10,0775	10,0776	+ 0,0001	0,00



A különböző feloldási módokkor és a különböző körülmények között végzett oldások alkalmával bekövetkezett veszteséget a II., III., IV. és V. táblázat mutatja.

## III. TÁBLÁZAT.

10 g. réz 50 cm<sup>3</sup> 1,2 fajsúlyú HNO<sub>3</sub> és 8 cm<sup>3</sup> cc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 100 cm<sup>3</sup>-re hígított oldatában forralás közben oldva.

A feloldás módja	A feloldás ideje	Bemért Cu g.	Lemért Cu g.	Veszteség	
				g.	o/o
1. Óraüveggel lefedett 300 cm <sup>3</sup> -es pohárban	1½—2 óra	10,1002	10,0949	0,0053	0,05
2. Óraüveggel lefedett 800 cm <sup>3</sup> -es pohárban		10,0185	10,0144	0,0041	0,04
3. Óraüveggel lefedett 300 cm <sup>3</sup> -es Erlenmeyer-lombikban		10,5867	10,5823	0,0044	0,04
4. L. W. Winkler szerint		10,6173	10,6170	0,0003	0,00
5. Az 1. ábrán mutatott felzettel ellátott edényben		10,0012	10,0011	0,0001	0,00

## IV. TÁBLÁZAT.

10 g. réz 50 cm<sup>3</sup> 1,2 fajsúlyú HNO<sub>3</sub> és 8 cm<sup>3</sup> cc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> keverékében enyhe melegítéssel óvatosan oldva.

A feloldás módja	A feloldás ideje	Bemért Cu g.	Lemért Cu g.	Veszteség	
				g.	o/o
1. Óraüveggel lefedett 300 cm <sup>3</sup> -es pohárban	¾—1 óra	10,4817	10,4646	0,0171	0,16
2. Óraüveggel lefedett 800 cm <sup>3</sup> -es pohárban		10,3721	10,3598	0,0123	0,12
3. Óraüveggel lefedett 300 cm <sup>3</sup> -es Erlenmeyer-lombikban		10,0121	9,9991	0,0130	0,13
4. L. W. Winkler szerint		10,8173	10,8162	0,0011	0,01
5. Az 1. ábrán mutatott felzettel ellátott edényben		10,1277	10,1278	+ 0,0001	0,00

## V. TÁBLÁZAT.

10 g. réz 50 cm<sup>3</sup> 1,2 fajsúlyú HNO<sub>3</sub> és 8 cm<sup>3</sup> cc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> keverékében forralás közben gyorsan oldva.

A feloldás módja	A feloldás ideje	Bemért Cu g.	Lemért Cu g.	Veszteség	
				g.	o/o
1. Óraüveggel lefedett 300 cm <sup>3</sup> -es pohárban	¾—½ óra	10,2371	10,2149	0,0222	0,22
2. Óraüveggel lefedett 800 cm <sup>3</sup> -es pohárban		10,3318	10,3122	0,0196	0,19
3. Óraüveggel lefedett 300 cm <sup>3</sup> -es Erlenmeyer-lombikban		10,1826	10,1622	0,0204	0,20
4. L. W. Winkler szerint		10,3148	10,3146	0,0002	0,00
5. Az 1. ábrán mutatott felzettel ellátott edényben		10,4210	10,4209	0,0001	0,00



A II., III., IV. és V. táblázat adataiból kitűnik, hogy a veszteség elsősorban az edényzettől függ. Akár gyorsan, akár lassan történt az oldás, a veszteség aránya a különböző edényekben véghezvitt oldásokkor közelítőleg mindig ugyanaz volt. A 4. és 5. módoknál mérhető veszteség nem adódott. Az óraüveggel lefedett edényekben végzett oldáskor pedig legnagyobb volt a veszteség a 300 cm<sup>3</sup>-es pohárban, kisebb Erlenmeyer-lombikban és még kisebb a nagyobb méretű, tágas főzőpohárban.

A II. és III. táblázat szerint a híg savban történő oldáskor a veszteség alig növekszik, ha az oldás lassú, enyhe melegítés helyett erőlyes melegítéssel gyorsan, forralás közben megy végbe. Ez várható is, mert az erőlyesebb oldáskor az intenzívebb gázfejlődés miatt az időegységenként eltávozott folyadékcspepecskék mennyisége nagyobb, de az oldás ideje rövidebb.

A töményebb savban végzett oldáskor, amikor tehát a reakciósebesség jóval nagyobb, a veszteség is növekedett (IV., V. táblázat). Valószínű, hogy az igen heves gázfejlődés következtében a gázárammal elragadott folyadékcspepecskék mennyisége annyira megnőtt, hogy az így megnagyobbodott veszteséget a rövidebb oldási idő már nem tudta kiegyenlíteni.

Az oldáskor bekövetkezett veszteséget tehát elsősorban az edényzet szabja meg, de befolyásolja az oldásreakció hevéssége is. Mennél hevesebb az oldásreakció, annál inkább szükséges a veszteségmentes oldóedény alkalmazása, illetve a közönséges módon végzett (óraüveggel lefedett pohárban, vagy Erlenmeyer-lombikban történő) oldáskor enyhe és lassú oldásreakcióról kell gondoskodni.

A IV. táblázatban összefoglaltuk a különböző edényekben történő oldáskor a két szélső esetben: híg savban enyhe melegítéskor, tehát lassú, óvatos oldáskor és töményebb savban erőlyes melegítéskor, tehát gyors oldáskor észlelt oldási veszteséget.

#### VI. TÁBLÁZAT.

*A különböző edényekben történő óvatos oldáskor (híg sav, enyhe melegítés) és erőlyes oldáskor (töményebb sav, erős melegítés, forralás) bekövetkező veszteség.*

A feloldás módja	A feloldáskor a bemért mintából elvész	
	óvatos, lassú oldáskor	gyors oldáskor
1. Óraüveggel lefedett 300 cm <sup>3</sup> -es pohárban	0,04 %	0,22 %
2. Óraüveggel lefedett 800 cm <sup>3</sup> -es pohárban	0,03 %	0,19 %
3. Óraüveggel lefedett 300 cm <sup>3</sup> -es Erlenmeyer-lombikban	0,04 %	0,20 %
4. L. W. Winkler szerint	0,00 %	0,00 %
5. Az 1. ábrán bemutatott felzettel ellátott edényben	0,00 %	0,00 %

A VI. táblázat feleletet ad arra a kérdésre, hogy a különböző feloldásokkor mekkora a veszteség abszolút értéke. A táblázatból kitűnik, hogy az általában használt módszer alkalmazásakor, tehát az óraüveggel lefedett pohárban vagy Erlenmeyer-lombikban végzett oldáskor a reakció hevéssége szerint változó nagyságú veszteség következik be. A veszteség nagyban



függ a feloldás módjától, tehát attól, hogy gyorsan vagy lassan és óvatosan végezzük-e az oldást. Az *L. W. Winkler* által leírt módszer és az 1. ábrán bemutatott készülékben történt oldás veszteségmentes, ill. ezeknél a módszereknél a veszteség kisebb, mint 0,01 % (az a pontosság, mellyel a méréseket végeztük) és független az oldásreakció sebességétől. Az óraüveggel lefedett nagyobb vagy kisebb pohárban, illetve Erlenmeyer-lombikban végzett oldások között lényeges különbség a veszteségben nincsen.

Kiszámítottuk és a VII. táblázatban összefoglaltuk, hogy ha az óraüveggel lefedett 300 cm<sup>3</sup>-es pohárban óvatos oldáskor a veszteség (az előző táblázatból vett eredmény szerint) a bemért mennyiségnek 0,04 %-a, gyors oldáskor pedig a bemért mennyiségnek 0,22 %-a, akkor ez mekkora hibát okoz az eredményben, ha a meghatározandó alkatrész a mintában 1 %, 50 % és 100 % nagyságrendben van jelen.

VII. Óraüveggel lefedett 300 cm<sup>3</sup>-es pohárban történő gyors, és óvatos oldáskor a veszteség által okozott hiba.

A meghatározandó alkatrész nagyságrendje	Az oldási veszteség által okozott hiba	
	Óvatos enyhe oldáskor (A veszteség a bemért minta 0,04 % -a)	Gyors heves oldáskor (a veszteség a bemért minta 0,22 % -a)
1 %	0,0004 %	0,0022 %
50 %	0,02 %	0,11 %
100 %	0,04 %	0,22 %

A VII. táblázat adatai szerint az óraüveggel lefedett pohárban az oldás okozta veszteség, ha a meghatározandó alkatrész kicsiny %-ban van jelen, feltétlenül kisebb, mint a legtöbb általánosan alkalmazott analitikai módszer pontossága, akár lassan és óvatosan, akár gyorsan történik az oldás. Az alacsony %-ban jelenlevő alkatrészek meghatározásakor tehát az óraüveggel lefedett pohárban végzett oldás általában minden esetben alkalmazható, akármilyen gyors is az oldásreakció. Ha az oldása lassú és óvatos, akkor még magasabb %-ban jelenlevő meghatározandó alkatrészben is az oldási veszteség által okozott hiba csak 0,02—0,04 %. Ha ez a hiba kisebb, mint az alkalmazott elemzési módszer pontossága, akkor a feloldási veszteség elhanyagolható és így ez a feloldási módszer alkalmazható. Feltétlenül vigyázni kell azonban arra, hogy az oldásreakció lassú, az oldás óvatos legyen, mert ellenkező esetben az általánosan használt analitikai módszerek pontosságánál nagyobb (0,1—0,2 %) hibát okoz az oldási veszteség. Ha a nagyobb %-ban jelenlevő alkatrész meghatározását nagyobb pontossággal kell elvégezni, akkor feltétlenül veszteségmentes oldási módszert kell alkalmazni. Ilyennek tekinthető az *L. W. Winkler* által előírt módszer, továbbá az ábrán bemutatott és az előbbieken ismertetett készülékben véghezvitt oldás.

Végül meg kell jegyezni, hogy a közölt adatok 10 g. réz oldásakor bekövetkezett veszteségekre vonatkoznak. Lehetséges, hogy kisebb mennyiségeknél ezektől az értékektől kissé eltérő eredmények mutatkoznának. Valószínű azonban, hogy nagy eltérések nem adódnának, miután a vesz-



teség — különben azonos körülmények között — a feloldás idejével nagyjában arányosnak vehető, a feloldás ideje pedig — ugyancsak azonos körülmények között — a feloldandó minta mennyiségével nagyjában arányos. Befolyásolja azonban a reakciósebességet a minta szemcsenagysága. A közölt mérések alapjául szolgáló oldásokhoz közepes szemcsenagyságú rézforgácsot használtunk. Nagyobb eltérések valószínűleg csak igen kicsi, porszerű szemcsenagyságnál mutatkoznának, miután a reakciósebesség ebben az esetben igen nagy.

**4. Összefoglalás.** — 1. Fém- és ötvözetminták feloldásakor a fejlődő gáz által elragadott folyadékcseppecskék következtében általában mechanikai veszteség áll elő.

2. A veszteség a feloldóedénytől és az oldásreakció hevességétől függ. Megfelelő edénnyel veszteségmentes oldás érhető el. Az ilyen edényben a heves és gyors oldás sem okoz veszteséget.

3. Az óraüveggel lefedett kisebb vagy tágasabb pohárban, vagy Erlenmeyer-lombikban történő oldáskor az oldási veszteség nagyságát a VI. táblázat mutatja, illetve a VII. táblázat tünteti fel. Ezen adatok szerint *kis százalékban jelenlévő* alkatrészek meghatározásakor az oldási veszteség által okozott hiba (0,0004—0,0022%) feltétlenül kisebb, mint az elemzési módszereink pontossága, ennél fogva ilyen esetekben ez az oldásmód kielégítő. Ha a meghatározandó alkatrész *nagyobb százalékban* van jelen, akkor az *óvatos, lassú oldáskor* előálló veszteség által okozott hiba (0,02—0,04%) kisebb pontosságú elemzéseknél elhanyagolható. Pontosabb elemzésekkor azonban feltétlenül veszteségmentes oldási módot kell alkalmazni. Az óraüveggel lefedett pohárban végzett oldás tehát csakis akkor alkalmazható, ha kisebb pontosság elegendő, és az oldásreakció lassú és óvatos.

4. Általában olyan oldásmódot kell alkalmazni, amelynél a veszteség kisebb, mint amekkorát a meghatározandó alkatrész %-os nagysága mellett az alkalmazott elemzési módszer pontossága megenged. A feloldáskor bekövetkező veszteséget a meghatározandó alkatrész %-os nagyságával és az alkalmazott módszer pontosságával összehangba kell hozni. Az egyes oldásmódokkor bekövetkező veszteség által okozott hiba nagyságát a VI. táblázat mutatja.

5. Veszteségmentesnek tekinthető az *L. W. Winkler* által előírt oldás (szűkített nyakú Kjeldahl-lombikban), továbbá az ábrán bemutatott és az előbbieken ismertetett felzettel ellátott edényben véghezvitt oldás. Az így történt feloldáskor bekövetkező veszteség kisebb a bemért minta 0,01 %-ánál.

#### Über die Verluste, welche bei der Auflösung von Metallen und Legierungen entstehen.

Diese Abhandlung wird in deutscher Sprache in der *Zeitschrift für analytische Chemie* erscheinen.

† László Hertelendi.



## Nátriumszulfid és -poliszulfid kéntartalmának meghatározása titrálással.\*

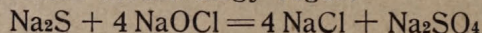
*Bitskei József és Förhéncz Magdolna.*

Érk.: 1944. VII. 7.

Az alkáliszulfidok meghatározásának ismert módja a n/10 jód oldattal végzett titrálás. A szulfid oldatot sósavas híg jód oldat fölöslegébe csepegtetjük, a jód fölöslegét pedig n/10 tioszulfát oldattal mérjük vissza.

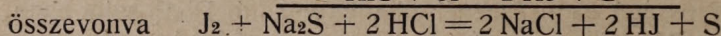
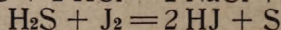
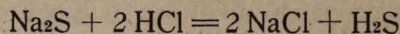
Az alkáliszulfid oldatot lúgos közegben hipoklorit oldattal karminsav indikálása mellett közvetlenül titrálhatónak találtuk.

A titráláshoz használt oldat literenkint 12,0102 g kristályos  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -t tartalmazott. Ennek az oldatnak szulfidtartalmát n/10 nátriumhipoklorit oldattal is, meg a fent említett módon n/10 jód oldattal is meghatároztuk. Azonos térfogatú nátriumszulfid oldat titrálási adatai azt mutatják, hogy a n/10 nátriumhipoklorit oldatból pontosan négyszer annyi fogyott, mint a n/10 jód oldatból. A nátriumszulfid oxidációja hipoklorittal ezek szerint a következő módon megy végbe:



Eszerint  $1000\text{ cm}^3$  n/10 nátriumhipoklorit oldat 0,976 g nátriumszulfidot mér és így  $1\text{ cm}^3$  n/10 nátriumhipoklorit oldat 0,000976 g nátriumszulfidot jelez.

A n/10 jód oldattal történő meghatározás pedig a következő egyenlet alapján



így  $1000\text{ cm}^3$  n/10 jód oldat 3,9035 g nátriumszulfidot mér  
azaz:  $1\text{ cm}^3$  n/10 jód oldat 0,003904 g nátriumszulfidot mér

### Nátriumszulfid oldat titrálása savanyú közegben n/10 jód oldattal.

A vizsgálandó oldat nátriumszulfid-tartalmát először jód oldattal határoztuk meg. Lemértünk pontosan bizonyos mennyiségű n/10 jód oldatot, ezt felhígítottuk, sósavval megsavanyítottuk és állandó rázogatózás közben csöppenként adtuk hozzá a szulfidoldatot. 10 perc múlva a jód fölösleget n/10 nátriumszulfát oldattal vizsámértük és az így kapott eredményből számítottuk ki a nátriumszulfidra fogyott jód oldat mennyiségét, illetőleg az elemzésre felhasznált oldat nátriumszulfid-tartalmát.

Nátriumszulfidoldat lemért mennyisége $\text{cm}^3$	n/10 jódoldat fogyott mennyisége $\text{cm}^3$	Nátriumszulfid talált mennyisége g
5	4,66	0,01819
5	4,71	0,01833
5	4,69	0,01830
5	4,71	0,01838
5	4,68	0,01827
5	4,66	0,01819
középérték	4,68	0,01827

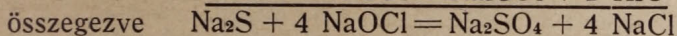
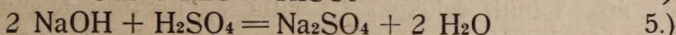
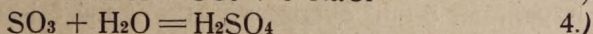
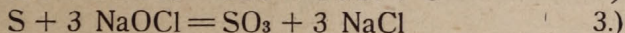
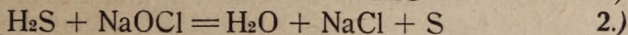
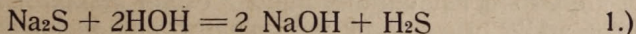
\* Dolgozat a Magyar Pázmány Péter Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Intézetéből.



Ezek szerint tehát 5 cm<sup>3</sup> nátriumszulfid oldat 0,01827 g nátriumszulfidot tartalmazott.

### Nátriumszulfid oldat titrálása lúgos közegben n/10 nátriumhipoklorit oldattal.

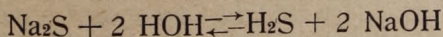
A nátriumszulfid oldatot nátriumhipoklorit oldattal titrálva azt tapasztaltuk, hogy a lúgosításra igen nagy lúgmennyiséget kell alkalmazni. Ennek magyarázatát akkor látjuk, ha a reakció-egyenletet részleteire bontjuk.



Az első egyenlet az igen gyöngye sav sójának tekinthető nátriumszulfid hidrolizisének lefolyását jelzi. A második és harmadik egyenlet arra mutat, hogy az oxidáció két szakaszos. Ezek: 1. a hidrolizis útján termelődött kénhidrogén oxidálása kén keletkezéséig és 2. a keletkezett kén további oxidálása kéntrioxidá. A negyedik egyenlet a kéntrioxid és víz kénsavvá egyesülését, míg az ötödik egyenlet a kénsav nátriumszulfáttá alakulását tünteti fel.

Ezek a reakciók egymás mellett zajlanak le. Amíg ezt a körülményt figyelembe nem vettük, nem is kaptunk megfelelő eredményeket. Igen gyakran zavart a kivált kén is. A pontos eredményekhez vezető titrálási mód megtalálása a fenti egyenletekhez fűződő gondolatmenet eredménye volt. Ha a titrálás szokásos üteme szerint több kén termelődhet, mint amennyi kéntrioxidá oxidálódhat, akkor ez arra mutat, hogy a második egyenlettel kifejezett reakció jobban érvényesül, mint a harmadik egyenlet szerinti. Az előbbi reakció azonban csak azért uralkodhat az utóbbi felett, mert sok a rendelkezésére álló redukáló anyag, a kénhidrogén. A kénhidrogén mennyiségének csökkentése látszott tehát az egyedül célravezető útnak, mely az egymás mellett lezajló reakciók fenti egyenletek szerinti lefolyását biztosítja és így mennyiségileg teljesen eleget tesz az összeadás útján kapott bruttóegyenletnek.

A kénhidrogén mennyiség csökkentésének lehetősége adva van az első egyenletben, melyet helyesebben a következő alakban írhatunk fel:



A tömeghatás törvénye alapján ezt a hidrolizist tetemesen visszazoríthatjuk a jobb oldalon szereplő nátriumhidroxid töménységének emelésével.

A nátriumhidroxid nagyobb mennyiségét még az ötödik egyenletben kifejezett reakció is indokoltá teszi. U. i. a keletkezett kénsav olyan mértékben növelné ismét a hidrolizist, amilyen mértékben elvonná sóvá alakulás közben a lúgot az oldatból. Ezek a megfontolások vezettek a nátriumszulfid erősen lúgos közegben titrálás útján lehetővé vált meghatározásához.



A nagy lúgmennyiség alkalmazásán kívül az oldatot, az eddigi titrálásoknál szerzett tapasztalatoktól eltérően, a jól reprodukálható eredmények érdekében 90—100°-ra kell hevíteni.

Az indikátor sem úgy viselkedik a nátriumszulfid titrálásánál, mint más meghatározásoknál. Körülbelül 1—2 cm<sup>3</sup>-el a végpont előtt elveszti élénk piros színét és az oldat halvány sárgás-barna színt ölt. Az indikátort tehát a végpont előtt pótolni kell és csak így lehet a titrálást befejezni. Mindezek figyelembe vételével a meghatározást a következő módon végeztük: 5 cm<sup>3</sup> szulfid oldatot 20 cm<sup>3</sup> kétszer normál nátronlúggal elegyítettük és kb. 90°-ra hevítettünk, majd 2 csöpp indikátor hozzáadása után az elegyhez addig csurgattunk mérőoldatot, míg az halvány sárgás-barna színt öltött. Ekor ismét egy csepp indikátort adtunk hozzá és a titrálást befejeztük.

Az ugyancsak 5 cm<sup>3</sup> oldatra vonatkozó mérési eredményeinket a jodometriás úton kapott értékekkel együtt az alábbi táblázatban foglaltuk össze:

Nátriumszulfid oldat lemért mennyisége cm <sup>3</sup>	n/10 oldat fogyott mennyisége		Nátriumszulfid mennyiség	
	a) nátr. hip. oldat	b) jód oldat	g	
	cm <sup>3</sup>		a) 0,000976	b) 0,003904
5	18,71	4,66	0,01826	0,01819
5	18,72	4,71	0,01827	0,01838
5	18,72	4,69	0,01827	0,01830
5	18,70	4,71	0,01825	0,01838
5	18,71	4,68	0,01826	0,01827
5	18,70	4,66	0,01825	0,01819
középérték	18,71	4,68	0,01826	0,01827

Amint a táblázatból látható, a nátriumszulfidnak e két módszer szerint végzett titrálásával kapott adatok ugyanarra az eredményre vezettek.

### Nátriumpoliszulfid kéntartalmának meghatározása.

A poliszulfid oldatok összes kéntartalmának meghatározására leggyakrabban a gravimetriás módszer használatos. E szerint a poliszulfidot lúgos közegben néhány csöpp tömény hidrogénperoxiddal szulfáttá oxidáljuk, a hidrogénperoxid fölöslegét kiforraljuk és az oldat kéntartalmát báriumszulfát alakjában mérjük.

A tájékoztató kísérletek azt mutatták, hogy a poliszulfid oldat összes kéntartalma nátriumhipoklorit oldattal igen egyszerűen, közvetlen titrálással meghatározható. A mérésekhez nátriumpoliszulfid oldatot használtunk, melyet úgy készítettünk, hogy egy liter n/10 nátriumszulfid oldatban mintegy 1 g ként oldottunk. Az így készített oldatnak lemért mennyisége kb. ötszörös mérőoldat mennyiséget fogyasztott.

Kísérleteink során azt tapasztaltuk, hogy a poliszulfid oldat n/10 nátriumhipoklorittal a nátriumszulfid titrálásához hasonlóan csak erősen lúgos közegben titrálható. Ha kevés a lúg, a sárga átlátszó oldat néhány köbcentiméter hipoklorit hozzáadása után kénkiválás folytán megzavarosodik. Ha az indikátort a titrálás elején adtuk az oldathoz, tekintve, hogy a poliszulfid oldat élénk sárga színű, az elegy sárgás-piros árnyalatú lett



és a színintenzitás a mérő oldat hozzáadásával rohamosan csökkent, míg jóval a végpont előtt bizonytalan sárgás színt öltött. Így az indikátor többszöri pótlása vált volna szükségessé. Ezzel a nem kívánatos fordulattal azonban a meghatározás pontosságán esett volna csorba, mivel a karminsav is fogyaszt mérő oldatot.

Indikátor hozzáadása nélkül vizsgálva a titrálás lefolyását, azt tapasztaltuk, hogy a poliszulfid oldat aransárga színe hipoklorit oldat hozzáadása folytán fokozatosan halványodik és még a végpont előtt 1—2 cm<sup>3</sup>-el teljesen eltűnik és a folyadék víztiszta lesz. Ilyenkor adva hozzá az indikátort, a titrálás minden zavaró körülménytől mentesen befejezhető volt. Az oldat esetleges túltitrálása nem lehetséges, mivel egyrészt, — mint említettük, — a sárga szín eltűnése köbcentiméterekkel a végpont előtt következik be, másrészt pedig annak ellenére, hogy ez a színeltűnés fokozatos, nappali fénynél jól megfigyelhető.

Végül mindezek a folyamatok, így: a poliszulfid oldat sárga színének eltűnése, a titrálás eredményeinek reprodukálhatósága, akkor alakultak a legkedvezőbben, ha a titrálendő oldatot 90—100°-ra hevítettük.

A nátriumszulfid összes kéntartalmának n/10 nátriumhipoklorit oldattal végzett meghatározása a felsorolt kísérleti körülmények figyelembevételével történt.

Tekintettel arra a már előbb említett körülményre, hogy poliszulfid oldatunk lemért mennyisége kb. ötszörös mennyiségű mérő oldatot fogyasztott, a titrálendő oldat 2 és 4 cm<sup>3</sup>-nyi mennyiségeit használtuk meghatározásra. A nátriumszulfid összes kéntartalmának meghatározását a következő módon végeztük: A pontosan lemért nátriumpoliszulfid oldatot 20 cm<sup>3</sup> kétszernormál nátronlúggal elegyítettük és kezdődő forrásig hevítettük. A forró elegybe addig csurgattunk mérő oldatot, míg az oldat aransárga színe teljesen eltűnt. Most a víztiszta oldathoz két csepp karminsav indikátort adtunk és a titrálást a mérő oldat cseppenkénti hozzáadásával fejeztük be.

#### Nátriumpoliszulfid oldat titrálása n/10 nátriumhipoklorit oldattal lúgos közegben, karminsav indikálása mellett.

Nátriumpoliszulfid oldat lemért mennyisége cm <sup>3</sup>	n/10 nátr. hip. oldat fogyott mennyisége cm <sup>3</sup>	Nátr. poliszulfid oldat lemért mennyisége cm <sup>3</sup>	n/10 nátr. hip. oldat fogyott mennyisége cm <sup>3</sup>
2	10,29	4	20,58
2	10,29	4	20,58
2	10,29	4	20,58
2	10,29	4	20,58
2	10,29	4	20,57
2	10,30	4	20,58

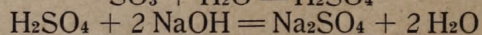
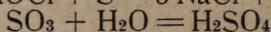
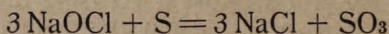
Ezzel a meghatározással az oldat összes kéntartalmát, a szulfid és poliszulfid mennyiségét, együtt mértük. Annak megállapítására, hogy a fogyott hipoklorit mennyiségből mennyi esik a szulfid és mennyi a poliszulfid tartalomra, a n/10 jódtal végzett titrálás adatait is figyelembe kellett vennünk.



Mint ismeretes, a jód oldat a poliszulfid oldatnak csak a szulfidtartalmát méri. Ha pl.  $5 \text{ cm}^3$  szulfid oldatot  $n/10$  jód oldattal titrálunk, és a fogyott köbcéntiméterek számát négygyel szorozzuk, pontosan megkapjuk az ugyancsak  $5 \text{ cm}^3$  szulfid oldatra fogyott  $n/10$  hipoklorit oldat mennyiségét. Ez alapon úgy jártunk el, hogy  $10 \text{ cm}^3$  nátriumpoliszulfid oldatot  $n/10$  jód oldattal titrálunk és a fogyott köbcéntiméterek számának négyszerezését levontuk a  $10 \text{ cm}^3$  nátriumpoliszulfidra fogyott  $n/10$  nátriumhipoklorit oldat mennyiségéből. Az így kapott különbség jelentette az oldat poliszulfid kötési kéntartalmára ( $S_{x-1}$ ) fogyott  $n/10$  nátriumhipoklorit oldat köbcéntimétereinek számát.

Annak megállapítására, hogy  $1 \text{ cm}^3$   $n/10$  nátriumhipoklorit oldat mennyi szulfid kötési, illetőleg poliszulfid kötési kénnel egyenértékű, az alábbi meggondolás szolgál.

A poliszulfidok kéntartalma két részből tevődik össze, a szulfid kötési kénből és a poliszulfid kötési kénből. Ha a poliszulfidokat általában  $MS_x$  képlettel jelöljük (ahol az M két vegyértékű fémet jelent), úgy kétségtelen, hogy általános kémiai viselkedésük alapján  $MS_{x-1}S$  szerkezetűeknek adódnak, ahol az S a szulfid kötési,  $S_{x-1}$  pedig a poliszulfid kötési ként jelenti. Ez a különbség a  $n/10$  nátriumhipoklorittal végzett oxidációs meghatározásaink alkalmával is kiütközött. Az egyszerűbb áttekinthetőség céljából az egyik alkálifém, a nátrium poliszulfidjának oxidációját választottuk ( $x=2$ ). Ebben az esetben az  $Na_2S_2 - Na_2S.S$  alakban is írható. Az általunk alkalmazott oxidálószer különbséget tesz a különböző kötési kénatomok között. A szulfidkén ugyanis az előzőek értelmében 1. a  $4 NaOCl + Na_2S = Na_2SO_4 + 4 NaCl$  egyenlet szerint oxidálódik és így  $1000 \text{ cm}^3$   $n/10$  nátriumhipoklorit oldat  $Na_2S/80$  nátriumsulfidot, illetőleg  $S/80 = 0,4009 \text{ g}$  szulfidként mér, tehát  $1 \text{ cm}^3$   $n/10$  nátriumhipoklorit oldat  $0,0004009 \text{ g}$  szulfidként. A poliszulfid kötési kén ezzel szemben a



összevonva:

2.  $3 NaOCl + S + 2 NaOH = 3 NaCl + Na_2SO_4 + 2 H_2O$  egyenlet szerint oxidálódik és ezért  $1000 \text{ cm}^3$   $n/10$  nátriumhipoklorit oldat  $S/60 = 0,5345 \text{ g}$  poliszulfidként mér, így  $1 \text{ cm}^3$   $n/10$  nátriumhipoklorit oldat  $0,0005345 \text{ g}$  poliszulfidként.

A két különböző módon kötött kéntartalmat ezek alapján számítottuk ki. A második egyenletből megint magától értetődőnek adólik a lúg alkalmazás előnyös volta, illetve szükségessége.

### Nátriumpoliszulfid oldat titrálása savanyú közegben $n/10$ jód oldattal.

A meghatározást a következő módon végeztük:  $20 \text{ cm}^3$   $n/10$  jód oldatot erősen hígítottunk és sósavval megsavanyítottunk. Ehhez állandó rázogatás közben csöppenként  $10 \text{ cm}^3$  nátriumpoliszulfid oldatot adtunk, majd tíz pernyi állás után a jód fölösleget  $n/10$  nátriumsulfát oldattal visszamértük. A kapott eredmények szerint  $10 \text{ cm}^3$  nátriumpoliszulfid oldatra fogyott  $n/10$  jód oldat mennyiségek a következők:

$3,14 \text{ cm}^3$

$3,16 \text{ cm}^3$

$3,14 \text{ cm}^3$

$3,14 \text{ cm}^3$

$3,14 \text{ cm}^3$

$3,12 \text{ cm}^3$

középérték:  $3,14 \text{ cm}^3$ .



A nátriumpoliszulfid szulfid és poliszulfid kötésű kéntartalmának megállapítása a nátriumhipokloritos és jodometriás adatokból a következő módon történik: Ha a  $n/10$  nátriumhipoklorit oldat fogyott  $\text{cm}^3$ -einek száma  $a$  és az ugyanilyen mennyiségű poliszulfid oldatra fogyott  $n/10$  jódot  $\text{cm}^3$ -ek száma  $b$ , úgy a  $n/10$  nátriumhipoklorit oldat  $4b$   $\text{cm}^3$  mennyisége a szulfidkén,  $a - 4b$   $\text{cm}^3$  mennyisége pedig a poliszulfidkén mennyiségének mértéke és így az előzők alapján a lemerített oldat

$4b$  0,000400 g szulfid kötésű ként  
és  $a - 4b$  0,0005345 g poliszulfid kötésű ként tartalmazott.

A nátriumpoliszulfid 2 és 4  $\text{cm}^3$  mennyiségére fogyott  $n/10$  nátriumhipoklorit oldat  $\text{cm}^3$ -einek középértékeiből kiszámítottuk a 10  $\text{cm}^3$  nátriumpoliszulfiddal egyenértékű mennyiséget ( $a$ ) és ezek, valamint az ugyanilyen térfogatnyi nátriumpoliszulfid oldatra fogyott  $n/10$  jódot oldat köbcéntimétereinek ( $b$ ) figyelembe vételével táblázatot állítottunk össze, mely ellenőrzésül gravimetriás mérések adatait is tartalmazza.

### A nátriumpoliszulfid oldat összes kéntartalmának meghatározása gravimetriás úton.

Ezeket a méréseket a következő módon végeztük: A nátriumpoliszulfidoldat 10—10  $\text{cm}^3$  mennyiségéhez 10  $\text{cm}^3$  20%-os ammoniumhidroxidot, majd 2—3 csöpp hidrogénperoxidot adtunk és addig forraltuk, míg belőle a hidrogénperoxid fölöslege és az ammónia eltávozott. Az oldat kéntartalmát ezután *Winkler* szerint bárium-szulfát alakjában lecsaptuk, másnap szűrtük és mértük. A négy párhuzamos kísérletnél kapott bárium-szulfát csapadékok súlyai a következők voltak:

0,1862 g                      0,1862 g  
0,1864 „                      0,1866 „                      középért.: 0,1863 g.

A *Winkler*-féle korrekciós értékkel javítva 0,1889 g. — Ebből a javított középértékből számított kéntartalom 0,02594 g kénnek felel meg.

A nátriumpoliszulfid oldat összes kén-, valamint szulfid- és poliszulfid kötésű kén tartalmának meghatározására vonatkozó adatokat az alábbi táblázatban foglaltuk össze:

Nátr. poli- szulfid le- mért meny- nyisége cm <sup>3</sup>	n/10 mérőoldat fo- gyott mennyisége cm <sup>3</sup>	Na. hip. oldat	jód oldat	Szulfid kö- tésű kén g	Poliszulfid köt. kén g	Összes kén. titrálás útján. g	Összes kén gravimetriás uton g
10	51,45	3,14	0,00504	0,02079	0,02583	0,02593	
10	51,45	3,14	0,00504	0,02079	0,02583	0,02593	
10	51,45	3,16	0,00507	0,02074	0,02582	0,02598	
10	51,45	3,14	0,00504	0,02079	0,02583	0,02595	
10	51,45	3,14	0,00504	0,02079	0,02583		
10	51,45	3,12	0,00500	0,02083	0,02583		
középérték	51,45	3,14	0,00504	0,02079	0,02583	0,02594	

Ezek szerint a nátriumpoliszulfid oldat összes kéntartalmát, valamint a szulfid- és poliszulfid kötésű kén mennyiségét a  $n/10$  nátriumhipoklorittal lúgos közegben történő közvetlen és a savanyú közegben  $n/10$  jódot oldattal végzett titrálások kombinált alkalmazásával igen előnyösen lehet meghatározni.



### Bestimmung des Sulfidgehaltes von Natriumsulfid und -polysulfid.

Es wurde der Gehalt an Sulfid-, bzw. Sulfid- und Gesamtschwefel von Natriumsulfid, bzw. -polysulfid durch Titration mit 0,1 n. Natriumhypochlorit lösung in stark alkalischer Lösung bei 90—100 C° in Gegenwart von Karminsäure als Indikator bestimmt. Ist Polysulfid vorhanden, muss noch eine Titration mit Jodlösung in saurer Lösung vorgenommen werden. Bedeutet *a* die ccm-zahl der 0,1 n. Natriumhypochlorit-lösung und *b* die der Jodlösung, so ist die Menge des Sulfidschwefels  $4b \cdot 0,0004009$  g und die des Polysulfidschwefels  $(a - 4b) \cdot 0,0005345$  g.

József Bitskei und Magdolna Föhrhencz.

## Adatok a rómaiak téglamész habarcsának a kémiájához.

Dr. Vastagh Gábor és dr. Iván Éva.

Érk.: 1947. IV. 19.

Ha a magyarországi vagy külföldi római épületmaradványokat megnézzük, észrevevesszük, hogy olyan helyeken, ahol nagy szilárdság elérése volt a cél, a habarcs téglaport vagy -törmelékét nem tartalmaz; ahol ellenben tömitést kívántak vízzel szemben, ott kivétel nélkül mindig mészpépbe kevert téglatörmelékcs felhordást (mai néven terrazzo, *Vitruvius* nál testae tusae) alkalmaztak. Így terrazzo-bevonat védi általában a *Rómába* vezető régi aquaeductusok belsejét, a híres 77 km hosszú kölni vízvezetékét, *Aquincumban* a fürdők medencéit, stb. A terrazzo-technikával készült bevonatok tehát nyilván nem engedik át a vizet.

Hogy a római falazatok feltűnő szilárdsága, legalább is *Magyarországon*, min alapszik, azt egyikünk néhány éve kimutatta.<sup>1</sup> Nem ismeretes ellenben, hogy a téglatörmelék hozzáadása mészhabarcsához milyen módon hat. *Ullmann*<sup>2</sup> szerint még teljesen tisztázatlan, hogy a téglaporos mészhabarcs megszilárdulása min alapszik, hiszen sem üvegszerű rész (mint a nagyolvasztó-salakban), sem hidrátvíztartalmú szilikátok, vagy a szokványos módon oldhatónak minősülő kovasav (mint a traszban) a téglában nincsenek. *Dorsch*<sup>3</sup> szerint a téglapor hidraulikus tulajdonságai rendkívül csekélyek. Így példának felhossa egy trasszal és téglaporról azonos kísérleti körülmények között készült próbatest nyomási szilárdságát; míg az elsőé 35, az utóbbié csak 6 kg/cm<sup>2</sup>. Érdekes lehetőségre mutatnak rá *E. Baier* és *F. Müller—Skjöld*,<sup>4</sup> akik a pompeji falfestmények vakolatanyagával foglalkoztak. Szerintük a téglamész a terrazzóban talán a mész leköttése alatt mint a vizet tároló és lassan leadó anyag szerepel.

Az bizonyos, hogy a rómaiak testae tusae-rétegei nem találomra készült elegyek, hanem empiria, azaz tapasztalás — minden technikai haladás alapja — szerint. Így például két, különböző helyről származó aquincumi terrazzóban a téglatörmelék szemcsenagysága így oszlott meg (súly-%; az egészen finom lebegő részek nélkül):

	> 2 mm	2—1 mm	2—1/2	1/2—1/4 mm	< 1/4 mm
I. minta	81,08	3,05	2,60	2,84	10,43
II. minta	86,40	5,15	3,14	2,68	2,63

<sup>1</sup> Vastagh G., Magyar Mérnök- és Építész-Egylet Közlönye, 1943, 193.

<sup>2</sup> Enzyklopedie der technischen Chemie, 7. kötet (1931), 658, 712. o.

<sup>3</sup> Chemie der Zemente, Berlin, 1932, 207. o.

<sup>4</sup> Angewandte Chemie, 52, 533 (1939).



A hasonlóság, úgy véljük, szembeötlő. De a fürdők terrazzo-bevonatai azonkívül többféle rétegből is készültek; téglatörmelékéből álló, de téglaliszttel egyáltalán nem tartalmazó rétegre pl. olyan réteg követezik, amelyben a törmelékdarabokon kívül finom téglaliszt is van.

Annak megvizsgálására, hogy vajon a téglatörmelék hogyan viselkedik méspéppel szemben, a következő kísérletsorozatot végeztük. Ötféle különböző antik és mai téglát használtunk fel: 1. Szentendrei primitív téglavetőből származó, de jól kiégetett téglá, évtizedek óta a szabadban hevert. 2. Római téglá a szentendrei castrumból. 3. Jó minőségű, óbudai téglagyárból származó homlokzati téglá (Verblender). 4. Szép-völgyi-úti téglagyárból származó, gyengén égetett tetőcserép. 5. Római téglá *Aquincumból*. Ezek némelyikének az összetételét is megvizsgáltuk, összehasonlítva a fenti II. jelzésű terrazzóból származó nagyobb, ép darab összetételével. A 150°-on szárított minták összetételei %-ban:

	izzítási veszteség	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ca5	MgO
4.	0	53,34	7,57	17,56	11,78	5,72
5.	5,43	55,02	21,67	11,39	8,32	3,37
II.	3,83	62,82	9,14	6,83	4,68	nyom

Az összetételük tehát megegyezett a szokványos téglák összetételével.

Azt kellett most eldönteni, hogy ezekből a téglákból készült törmelék vajon reagál-e az oltott mésszel. A téglákat megtörtük és a kísérleti nehézségek megszüntetésére az egészen nagy, valamint a finom részeket szitálással eltávolítottuk és csak a teljesen pormentes, 1/2—2 mm-es darabokat dolgoztuk fel. Ebből a téglatörmelékéből 30,0 g-ot, vízzel megnedvesítve, elkevertünk 45 g méspéppel és a tömegből kis téglácskákat formáltunk. A méspép pilis-szentkereszti, fával égetett mészből készült, CaO-tartalma 33,35%, oldott SiO<sub>2</sub>-tartalma 0,19%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-tartalma 0 volt.

A téglácskák 27 hónapig állottak és pedig váltakozva vízpárás és száraz levegőben. Ekkor mintegy 3/4 részüket 5%-os sósavban oldottuk, a lekötött sósavat időnként pótolva is, majd a sósavas oldatot, a meszes kötőanyag teljes feloldódása után, leöntöttük és a visszamaradt törmelékét vízzel klórmentesre mostuk. A savas kezelés folytán esetleg kivált kovásav feloldása végett a téglatörmelékét 5%-os szodaoldattal vízfürdőn 1/4 óráig melegítettük és ezt is leszűrjük. A kétféle szüredéket egyesítve, 1000 cm<sup>3</sup>-re feltöltöttük. A kivált és leülepedett csapadék térfogata elhanyagolható volt. Mindegyik mintából kivettünk 2 cm<sup>3</sup>-t és ebben a kalciumot meghatároztuk. A folyadék többi részét platinaedényben szárazra pároltuk és meghatároztuk benne a mésztől oldatba vitt kovásavat és alumíniumot (mivel ez utóbbinak is van hidraulikus tulajdonsága). Hogy kiküszöböljük azt a hibát, amit maguknak a tégladaraboknak hasonló sósavas-szódás kezelése okoz, előzőleg megállapítottuk, mennyi kovásav, illetve alumíniumoxid megy, a sósavas-szódás kezelés körülményeit lehetőleg utánóztatva, méspéppel nem érintkezett tégladarabokból oldatba. Hasonlóképpen figyelembe kellett venni azt a kalciumoxid-mennyiséget, ami így a téglákból oldatba megy, végül pedig a méspép eredeti kovásav-tartalmát. Az eredmények a táblázatban láthatók:



	1. minta	2. minta	3. minta	4. minta	5. minta
bemért terrazzó-minta	34,00	32,33	39,65	33,52	34,15
ebben feloldott CaO	9,770	9,541	10,640	8,843	9,610
„ „ SiO <sub>2</sub>	0,533	0,480	0,509	0,438	0,517
„ „ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,498	1,112	0,902	1,003	1,166
ennyi téglából oldatba ment :					
CaO	0,153	0,139	0,292	0,188	0,150
SiO <sub>2</sub>	0,100	0,175	0,317	0,222	0,164
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,069	0,074	0,237	0,199	0,151
az eredeti mészben volt					
SiO <sub>2</sub>	0,055	0,054	0,059	0,0494	0,054
100 g CaO tehát feloldott :					
SiO <sub>2</sub>	3,93	2,67	1,28	1,93	3,16
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,45	11,04	6,42	9,29	10,72

A táblázat adataiból látható, hogy a mész mérhető, sőt számottevő mennyiségű kovasavat és alumíniumoxidot oldott ki a téglákból, tehát kétségtelen, hogy a nagy felületű téglatörmelékkel reagál. Ilyenformán tehát *Dorsch* megállapítása (i. h.), legalább is kémiai és nem mechanikai szempontból, helyesbítésre szorul. Valamilyen szabályosságot az antik és az újkori téglák, vagy azok kiégetési foka között felfedezni azonban nem lehet. Érdekes, hogy a kovasavval szemben mennyivel több alumínium-oxid ment oldatba.

Hogy az így kapott eredményeket igazi, antik terrazzo vizsgálatával is alátámasszuk, megkíséreltük aquincumi terrazzóból téglamentes mészrészecskék kipreparálását (hogy a savszóda kezelés hatását a téglákra kiküszöböljük), ami egy, annakidején kisebb gonddal elkevert darabból sikerült is. Ennek kovasav-tartalma 13,34%, alumíniumoxid-tartalma 6,81% volt, a meszet CaO-ra számítva. Természetesen itt nem ismerjük az eredeti mészpépnek esetleges SiO<sub>2</sub> és Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-tartalmát, de úgy véljük, az értékek olyan magasak, hogy feltétlenül utólag és pedig a tégladarabokból feloldott hidraulikus hatóanyagokról lehet csak szó.

A kísérleteink alapján tehát a terrazzók tulajdonságainak keletkezésére a következő magyarázatot adjuk. Az oltottmész-pép a téglatörmelékkel és tégla-liszttel reagál, abból kovasavat és alumíniumoxidot old fel. Hogyan történik ez a reakció, az nem világos; de a téglák nincsenek zsugorodásig égetve és talán a hidrátvíz kiűzésénél először keletkező váz igen finom eloszlású és tartalmaz szabad kovasavat és alumínium-oxidot, amivel a mész reagálhat? A téglatörmelék felületén a mésszel reagáló SiO<sub>2</sub> és Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> belediffundál a közöket kitöltő mészpépbe s ott mint kalcium-szilikát és kalcium-aluminát leköttődik, eközben a mészpép egész tömegét átjárva, azt vízhatlanná teszi. Véleményünk szerint ilyen pépes, majd lassanként megszilárduló anyagban végbemenő diffúzió elképzelhető, hiszen a tégladarabok egymástóli távolsága legfeljebb 1–2 mm (a téglaporé persze jóval kisebb). Úgy véljük, az egész folyamatnál jelentősége van a téglarészek okozta porozitásnak is (amint azt már *Baier* és *Müller-Skjöld* i. h. is gondolták); valószínűleg ezzel magyarázható az is, hogy mint az <sup>(1)</sup> alatt idézett dolgozatban látható, valamennyi megvizs-



gált antik habarcs tartalmazott kimtuatható, sőt titrálható alkalinitást, addig egyetlen, sem magunk által készített, sem rómaikorbell terrazzóban alkalinitást nem lehetett kimutatni. A tulajdonságok kialakulásában nyilván nagy szerepe van még a terrazzo-burkolat készítési technikájának is.

#### Beiträge zur Chemie des Ziegel-Kalkmörtels der Römer.

Es konnte von einem der Verf. vor einigen Jahren gezeigt werden, dass die auffallende Festigkeit der (in Ungarn befindlichen) römischen Bautenreste darauf beruht, dass viel fettere Mörtel verwendet wurden, als es heute üblich ist und dass der Kalk in beträchtlichem Ausmass (bis über 9%) mit der Kieselsäure des Sandes in Reaktion eingetreten ist. Wo es jedoch auf wasserdichte Abdichtung ankam (Bassins, Wasserleitungen), wurde ein aus Kalkbrei und zerstoßenen Ziegeln bestehender Putz (Terrazzo) verwendet, welcher z. T. noch heute abdichtet, obwohl nach der Literatur den Ziegeln keine hydraulischen Eigenschaften zukommen sollen.

Anhand von Untersuchungen zweier Terrazzo-Bewürfen aus Aquincum, sowie fünf, aus antiken und modernen Ziegeln mit Kalkbrei selbst hergestellter und etwa 2 Jahre in feuchter Atmosphäre gelagerter Probestückchen konnte bewiesen werden, dass entgegen den Literaturangaben aus dem Ziegelschlag beträchtliche Mengen  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  herausgelöst werden. Es scheint sich beim Brennen der Ziegeln vorübergehend ein aus fein zerteiltem  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bestehendes Gerüst zu bilden; diese werden dann vom Kalk gelöst und können wohl anfangs auch im Brei weiter wegdiffundieren. Beim Erhärten bildet sich dann eine wasserundurchlässige Schicht aus. — Die Herstellung der antiken Terrazzo's erfolgte nach recht gut eingehaltenem Mischungsverhältnis der verschiedenen Korngrößen und dieses dürfte auch zur Verlässlichkeit des Ziegelschlagmörtels wichtig gewesen sein.

Gábor Vastagh und Éva Iván.

#### Oxidációs titrálások n/10 nátrium hipoklorit oldattal.\*

Érk.: 1948. V. 26.

A jodometriás eljárások költséges volta és a nehezen beszerezhető alkáli-jodidok lehető kiküszöbölése céljából a szerző nátriumhipoklorit oldatával végzett titráláshoz folyamodik és erre vonatkozóan részletes módszert dolgoz ki. Sikerült azokat a feltételeket és körülményeket megállapítani, amelyek mellett az eljárás elég egyszerű, megbízható és gyors. A módszer lényege három pontban foglalható össze: 1. A nátriumhipoklorit oldat elbomlását, amely különben az egész eljárást meghúsítaná, úgy akadályozza meg, hogy azt fekete papirossal burkolt edényben hűvös helyen tartja. Ily módon az oldat titere hónapokon át változatlan maradt. 2. Brazilint vagy szantalint használ indikátorral, amelyek megfelelő színváltozágnak bizonyultak már más kutatók kísérleteiben is. 3. Az oxidációs folyamatgyorsítására katalizátorként káliumjodidot alkalmaz. Az eljárásban tulajdonképpen ez az újítás, amellyel — mint az oxidációt közvetítő anyaggal — elérhető az, hogy a titrálás szobahőfokon eszközölhető és nem kell, úgy, amint eddig kényszerűségből tették, közel a forrási hőmérsékleten dolgozni. Katalizátor nélkül az indikátorok elszíntelenedése szobahőfokon csak 10—20 perc (!) leforgása után következik be. 50 cm<sup>3</sup> össztérfogatban 2—3 csepp 0,5 %-os KJ oldat jelenlétében a reakció szobahőfokon 3—5 mp. alatt játszódik le. A kísérletek szerint a reakcióidő függ a katalizátor mennyiségétől és így az optimum beállítható.

A nátriumhipoklorit oldat készítésének módja a következő: 3 liter kb. 1,2 n NaOH-ba lassú áramban klórgázt vezetünk addig, amíg az oldat

\* Koltai György bölcsész doktori értekezésének kivonata. A dolgozat a Magyar Pázmány Péter Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Intézetében, Bitsket József irányításával készült. A kivonatot közli: Szelényi Tibor.



NaOCl tartalma  $n/10$  értéket el nem éri. Ennek megállapítása jodometriás eljárással történik.

Az eljárás helyességét és pontosságát a szerző arzénessav oldattal ellenőrizte, amelynek  $As_2O_3$  tartalmát  $n/10$  kálium-bromáttal a szokott módon állapította meg. Az eredmények szerint az  $As_2O_3$  tartalom NaOCl oldattal meghatározva 0,01%-os relatív hibahatáron belül egyezik a  $KBrO_3$  oldattal kapott értékkel. Ez kétségtől jó eredmény. (A 15. lapon alulról a 6. és 8. sorban feltüntetett 0,09124 érték helyesen 0,09114 g.)

A szerző kísérletet végzett arravonatkozóan is, hogy nátriumhipoklorit titrálásnál használható-e a foszfor-molibdén-sav mint reverzibilis redoxindikátor. Hidrazinszulfát oldat titerét  $n/10$   $KBrO_3$ -al és  $n/10$  NaOCl-al meghatározva 0,06% eltérés mutatkozott a meghatározandó anyag mennyiségére vonatkoztatva. Ez a szerző megállapítása szerint azt bizonyítja, hogy a NaOCl-os titrálásnál savanyú közegben a foszfor-molibdén-sav használható reverzibilis redoxindikátor.

A szerző a módszer további alkalmazására a következő eljárásokat dolgozta ki:

Szulfitmeghatározás közvetlen titrálással.

Kromátmeghatározás  $n/10$  nátriumhipoklorit oldattal.

Nátriumvanadát oldat vanadiumtartalmának meghatározása.

Ammónium-*metavanadát* oldat vanadiumtartalmának meghatározása.

Jodid meghatározás közvetett titrálással hidrokarbonát és karbonát ionok jelelétében, továbbá közvetlen titrálással semleges közegben.

A formaldehid meghatározására irányuló vizsgálatok nem jártak az óhajtott eredménnyel, mert ennél a KJ mennyisége sokkal nagyobb kell, hogy legyen, mint az előbb említett titrálásoknál, különben a reakció sebessége annyira lecsökken, hogy az mennyiségi meghatározásra már nem alkalmas.

#### Titrimetrische Oxidationen mit $n/10$ Natriumhypochlorit Lösungen.

Das teure jodometrische Verfahren wird ersetzt indem man Natriumhypochlorit-lösung als Titrerflüssigkeit benutzt. Wenn das Aufbewahrungsgefäß mit schwarzem Papier bedeckt wird, so bleibt der Titer Monate lang unverändert. Als Indikatoren werden die Farbstoffe Brasilin oder Santalin verwendet. Zur Beschleunigung der Oxidation wird KJ-Katalysator in kleinen Mengen zugegeben. Das Verfahren wird u. a. zur Bestimmung für Arsenige Säure, Sulfit, Chromat und Vanadinsäure ausgearbeitet.

György Koltai (Ref.: Tibor Szelényi).

### KÖNYVISMERTETÉS.

ELEKTROKÉMIA. — I. kötet. — Az általános ismeretek első része. — *Lányi Béla dr.* — A *Mérnökök Nyomdája, Budapest* kiadása. — 1946. 232. oldal, 17 táblával és 58 szöveg közötti rajzzal. — Ára nincs feltüntetve.

A szerző ezt az immár közel másfél éve megjelent és *dr. Zemlén Géának* ajánlott művét, — miként azt az előszóból megtudjuk, — egy nagyszabású munka bevezető kötetének szánta. Azóta a II. kötet I. füzeté már valóban elhagyta a sajtót (1947). — Anyaga gondosan megválogatott. Mondanivalóit pedig nem korlátozza a szoros értelemben vett elektrokémiára. Hanem a megértéshez okvetlenül szükséges mértékben az elektrotechnika és a kémiai fizika vonatkozó fejezetekre is kitér. Ez az arányítás egyébként jellemző a szerzőre. Módszerével sikerült is egy olyan tankönyvet alkotnia, amely hallgatóinak ismeret-szükségletét jóval meghaladva, a szakembernek is hasznos. Világos beosztásból fakadó könnyű áttekinthetősége mindazoknak használhatóvá teszi, akik az egyes kérdésekben csak gyors tájékozódást keresnek. Úgyes az egyes fejezetek egybekapcsolása. Tekintve mármint, hogy az elméleti alapismeretek összefüggése felette sokrétű, ez a feladat éppen nem volt könnyű. A megoldás azonban, legalább is ennél az I. kötetnél, jól sikerült. Külön értéke a munkának, hogy külföldi művekben annyira zavaró rendszertelen elnevezéseket egységesítette, egyben a mértékegységeket is végig azonosak.



*Lányi „Elektrokémiaja”* jól áttekinthetően foglalkozik minden fontos fejezettel. Mindekenelőtt a villamos jelenségeket és mértékegységeket foglalja össze. Ezután az áramvezetésre tér rá. Tárgyalja a nem önálló vezetést, majd az önálló áramlást és az elektrolízist, ez utóbbival kapcsolatban pedig *Faraday* törvényeit. A következő és az elmondottakhoz szorosan hozzásimuló fejezet a vezetőképesség és az elektrolitosis vezetés mechanizmusát ismerteti. Igen szerencsés módon mondja el azután a továbbiakban azt is, amit a fémek, a félvezetők és a szigetelők vezetéséről tudunk.

A későbbiekben a határfelületi jelenségek részletezését találjuk. Ez a fontos fejezet aprólékos figyelemmel készült. Szó van benne az egyensúlyi elektród-potenciálok elméletéről és a *Nernst*-féle számvetésekről. Természetesen mind a diffúziós potenciálnak, mind a koncentrációs elem elektromotoros erejének, továbbá az oldék-yságnak és az ion-vegyérték kiszámításának módját is felöleli. Szép rész az egyensúlyi potenciálokkal foglalkozó. Végezetül nagyon jól sikerült a kötetet befejező, a feszültségi sorral és az elektród-potenciál beállításának sebességével foglalkozó fejezet.

A mű használhatóságát nagyon emeli a 17 jól megszerkesztett táblázat és az a kiváló gondallal készült 58 rajz, amely az egyes fejezetek megértését a szemlélet erejével könnyíti meg.

*Lányi* könyvét elolvasva az a benyomásunk, hogy ez a 232 oldalas és felette jó minőségű papirosra nyomtatott vaskos könyv, tudományos irodalmunk számottevő értéke. A további kötetek bizonyára méltók lesznek ehhez a már megjelent részhez.

Baskai Ernő.

#### Jelentés a Magyar Természettudományi Társulat Chemiai Szakosztályának 1945. évi szeptember hó 25-én tartott 341. (tiszttűjtő) üléséről.

A Chemiai Szakosztály a Magyar Természettudományi Társulat Budapest. VIII., Eszterházy-utca 14. szám alatti székházának I. emeleti üléstermében 1945. évi szeptember hó 25-én d. u. fél 5 órakor tisztújító, majd ezt követően d. u. fél 6 órakor a Magyar Kémikusok Egyesületével közösen előadó ülést tartott.

A tisztújító ülésen 20 tag van jelen.

Az ülést *Csűrös Zoltán*, a Chemiai Szakosztály ügyvezetését ideiglenesen ellátó adminisztrátor nyitja meg. — Röviden beszámol megbízatásának körülményeiről, továbbá a Szakosztályt érintő eseményekről, majd előterjeszti a tisztikar megválasztására irányuló indítványát.

A Szakosztály egyhangúan a következő tisztikart választja meg:

*Elnök:* Schulek Elemér.

*Alelnökök:* Körösy Ferenc és Telegdy-Kováts László.

*Jegyző:* Müller Sándor.

*Szerkesztő:* Baskai Ernő.

*Intézőbizottság:* Csűrös Zoltán, Erdey-Gruz Tibor, Vándor (Weicherz) József.

*Schulek Elemér* az újonnan választott tisztikar nevében megköszöni a Szakosztály bizalmát. — *Gróh Gyula* a Magyar Természettudományi Társulat, *Csűrös Zoltán* a Magyar Kémikusok Egyesülete, *Plank Jenő* pedig a lemondott szakosztályi tisztikar nevében üdvözlí az új vezetőséget. *Schulek Elemér* megköszöni az üdvözlő szavakat.

*Rapaics Raymund*, a Természettudományi Társulat főtitkára, bemutatja a Chemiai Szakosztály 1944. évi december hó 31-én készült vagyonmérlegét, amely szerint a Szakosztálynak 11.755,59 P készpénz áll rendelkezésére. Javasolja, hogy a szakosztályi tagdíj évi 100 pengőben állapíttassék meg, mely összeg a pénz elértéktelenedésének megfelelően volna növelendő. — A Szakosztály az indítványt elfogadja.

*Schulek Elemér*, a Szakosztály újonnan megválasztott elnöke, d. u. fél 6 órakor megnyitja az előadóülést. — Jelen van 20 tag és 20 vendég.

*Csűrös Zoltán* előadja *Csűrös Zoltán*, néhai *Zech Konstantin* és *Pilliegel Tódor* „Szelektív katalitikus hidrálások” című együttes munkáját. — Előadásában a múlt évben tartott ezírányú előadásából indul ki, amelyben már ismertette azt a körülményt, hogy a cisz-transz-izomer telítetlen savak hidrogéneződési sebessége nem térbeli konfigurációjuktól hanem az alkalmazott katalizátor mennyiségétől függ. Eszerint a Paal-féle szabály csak pontosan meghatározott hidrogénezendő anyag: katalizátorarány esetében érvényes. Kísérleteikben azt az esetet vizsgálták, amikor a molekulákban két különböző telített csoport: C:C és C:O hidrogénezhető. Fahéjaldehyd és benzilacetononon hidrogénezve az adszorbeált hidrogént pontosan feljegyző stationér hidrogénző készülékben (amelyet az előadó részletesen ismertet) megállapították, hogy az, hogy a C:C vagy a C:O kötés redukálódik-e hamarabb, az alkalmazott Pd-katalizátor



mennyiségétől függ. Alkalmos körülmények megválasztásával a C:C vagy a C:O kötésen szelektíven hidrogénezett származékok elkülönítése is sikerül. Ugyanis a hidrogénezés időbeli lefutásának görbéje a katalizátor mennyiségétől függő két helyi maximumot mutat, amelyek a C:C és a C:O kötéseknel egymáshoz képest eltolódtak. — Az előadáshoz többen szölkak hozzá.

**Vándor (Weicherz):** A szelektív hidrogéneződés valószínűleg azzal függ össze, hogy a két különböző működésű telítetlen csoport a katalizátorhoz szelektíven adszorbeálódik.

**Farkas:** Chalkonok hidrogénezésénél nem észlelt szelektív redukciót. Tapasztalat szerint mindig csak a C:C kötés telítődött, míg a C:O kötés változatlan maradt.

**Lázár:** Ricinusolajat nagy nyomáson és magas hőmérsékleten hidrogénezve, a változó mennyiségben alkalmazott katalizátortól függetlenül mindig azonos termék keletkezett.

**Müller:** A hidrogéneződés sebességének és a katalizátor mennyiségének összefüggése talán kapcsolatba hozható a katalizátor felületének Schwab által vizsgált „aktív helyeivel“.

**Körösy:** Mennyiben befolyásolja a katalizátor koncentrációja a hidrogénfelvételi időbeli lefutását feltüntető görbe maximumának és minimumának helyeit?

**Plank:** Az alkalmazott katalizátor vajjon meghatározottnak tekinthető? — A szerző által használt „hidrálás“ kifejezés helyett megfelelőbbnek tartja a „hidrogénezés“ megnevezést.

**Erdey-Gruz:** Valószínű, hogy a szelektív hidrogéneződés és a katalizátor felületének szelektív adszorpciójával függ össze. Ekként bizonyára kapcsolatba hozható a katalizátor felületének aktív helyeivel is. A kérdés fizikai-kémiai vizsgálata folyamatosan van.

**Csűrös:** A szelektív hidrogéneződés folyamatának összefüggése a katalizátor mennyiségével, továbbá a szelektív felületi adszorpcióval és a katalizátor-aktív helyekkel, jelenleg vizsgálat tárgya. A fizikai-kémiai megfigyeléseket **Erdey-Gruz** végzi. — A vizsgált vegyületek száma egyelőre még túlságosan kicsiny ahhoz, hogy az a kérdés eldönthető legyen, hogy az egyes vegyület-csoportokban egyidejűleg jelenlévő C:C és C:O kötések hidrogén felvétele milyen katalizátormennyiségek jelenléte esetén válik szelektívvé. — A hidrogén-felvétel időbeli lefutását és a katalizátor mennyiségétől függő maximum és minimum helyeket a katalizátor koncentrációja látszólag nem befolyásolja. — Minőségi tekintetben a katalizátor meghatározott mivolta és ekként a diszperzitás kérdése is a hidrogénfelvételi időbeli lefutásában meglepően kis szerepet játszik. A kísérleti eredmények különböző módon készített katalizátorok esetén is azonosak.

M. S.

Az ülés 7 órakor ért véget.

**Jelentés a Magyar Természettudományi Társulat Kémiai Szakosztályának 1945. évi október hó 30-án tartott 342. előadó üléséről.**

Az ülésen **Vándor (Weicherz) József** tartott előadást „Az anabazin fizikai-kémiai vizsgálata“ címmel. — Hozzászólás nem volt.

M. S.

## KIIGAZÍTÁS.

A *Magyar Kémiai Folyóirat* 1944. évi L. évfolyamának 3—4. füzetében megjelent alábbi két dolgozat:

**Nitro csoportos előhívott festékek alkáli-érzékenysége** (25. o.); továbbá:

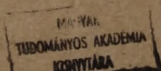
**Karbamidok nyomó pép maró hatása fémszítán** (33. o.), szerzőjeként az akkori tiltó rendelkezések folyományaképpen egyedül **Csűrös Zoltán** van megnevezve. E két közlemény szerzői helyesen:

**Csűrös Zoltán és Edelstein (Ekés) Miksa.**

**Baskai Ernő.**

Felelős szerkesztő és kiadó: Dr. Baskai Ernő.

921. — Műegyetemi Nyomda, Budapest, XI., Budafoki-út 4—6. F.: Németh Sándor.





## Munkatársainkhoz!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjengősséget. A kéziratokat olvashatóan írják, vagy gépeltessék le a félv egyik oldalának csak egyik hasábjára. A rajzokat legalább háromszoros nagyságban, kemény papírra rajzolják. A kefélenyomatokat haladéktalanul javítsák ki, **de átszövegezés nélkül.** A kéziratot nem küldjük vissza, amiért is arra kérjük t. munkatársainkat, hogy kéziratuk másodpéldányát tartsák kéznél.

**Minden kézírathoz melléklendő a dolgozat tartalmát röviden ismertető idegennyelvű kivonat.**

A szerzők díjtalanul 25 füzetet kapnak. Amennyiben különlenyomatot óhajtanak, a nyomdával, illetőleg a kiadóhivatallal kell érintkezésbe lépniök. A költséget a t. szerzők viselik

Kérjük a t. munkatársakat, hogy a Szakosztály ügyeire vonatkozó bejelentéseket a Szakosztály jegyzőjéhez, Dr. Müller Sándor egyet. c. ny. rk. tanárhoz (Budapest, VIII., Múzeum-körút 4/b., vagy: V., Váci-út 34.), kézírataikat és a kijavított kefélevonatot pedig Dr. Baskai Ernő egyet. ny. rk. tanárhoz (IV., Szerb-utca 23., vagy: Budafok, Jókai-út 11.) küldjék.

A Chemiai Szakosztály előadó-üléseit (a nyári szüenidő kivételével) rendszerint minden hónap utolsó keddjén tartja. Budapesti és környékbeli Tagtársainknak és Előfizetőinknek ezekre az ülésekre külön meghívót küldünk, vidékieknek azonban csak akkor, ha ezt a szakosztályi jegyzőnél bejelentik. Ugyanide jelentendő be az is, ha a Folyóirat, vagy a meghívók küldésében netán zavar mutatkoznék.

### *Az előadások rendje:*

(Kivonat a Szakosztály ügyrendjéből.)

17. Előadást tartani óhajtó tagok az előadás tárgyát legalább tizen-négy nappal előbb a jegyzőnek bejelenteni tartoznak.

18. Vidéki tagok, akik dolgozataikat felolvastatni kívánják, ezt lehetőleg rövid kivonat kíséretében a jegyzőnek küldik, aki e dolgozatot ismertetés céljából a szakosztály valamelyik, az illető tárggyal foglalkozó, rendes tagjának adja át.

19. A napirendre kitűzött előadás rendszerint félóránál tovább nem

tarthat. Nagyobbszabású és kiválóbb érdekű előadásokra az elnök kivételesen hosszabb időt engedhet.

Kívánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

20. Minden előadó köteles előadásának tömött rövidséggel szerkesztett kivonatát még az előadás estéjén, vagy legkésőbb a következő napon a jegyző kezéhez juttatni, hogy a jegyzőkönyv összeállítása ne késleltessék.



## MÉRNÖKI TOVÁBBKÉPZŐ INTÉZET KIADVÁNYAI:

### VEGYÉSZET:

	Forint
7. Papp F.: Gyógyvizeink és a földtani adottságok. ....	5.—
8. Lengyel: A szabadalom és iparfejlesztő jelentősége. ....	10.—
31. Náray-Szabó: Szerves anyagok röntgenvizsgálata. ....	4.—
35. Müller S.: Lakkipari műgyanták. ....	20.—
36. Erdély: A kátrány feldolgozása. ....	2.—
39. Kabar: A vegyi harc. ....	14.—
40. Förster: A fa vegyi tűzvédelme. ....	13.—
41. Erdey-Gruz: Katalízis. ....	10.—
42. Zombory: Étkezési zsiradékok. ....	4.—
43. Binder-Kotrba: Cukorgyári eljáráások. ....	3.—
44. Sólyom: Kaucsuk és műkaucsuk. ....	6.—
45. Vajda: A szűrés és szűrőkészülékek. ....	8.—
46. Gärtner: Dohány és nikotin. ....	4.—
47. Zemplén: Természetes és mesterséges glükózidok. ....	5.—
48. Thamm: Kenőanyagok szabványa; Schulek: Vegyi term. szabv. ....	2.—
49. Pacséry: Mérgező anyagok és porok. ....	6.—
50. Török: Fémötvözetek színképelemzése. ....	9.—
51. Náray-Szabó: Kristálykémiá. ....	34.—
52. Szabó K.: Robbanó anyagok kémiája. ....	5.—
54. Berczely: Derítés és derítoszerek. ....	4.—
55. Petri I.: Sajtoló-porok, sajtoló-anyagok. ....	12.—
56. Sasvári: Fénytani hőmérsékletmérés. ....	12.—
57. Freund: Az ásványolajipar legújabb gyártási módszerei. ....	13.—
58. Telegdy Kováts: Fa- és cirok-cukor. ....	8.—

### VÁSÁROLHATÓK:

a Mérnöki Továbbképző Intézet irodájában  
Műegyetem, Központi épület magashöldszint 75. szám.

Távbeszélőszám: 258—688.

### KÉRELEM.

Nagyon kérjük olvasóinkat, hogy befizetéseikkel tegyék lehetővé a *Magyar Chemiai Folyóirat* legközelebbi kötetének mielőbbi megjelenését. — A f. évi február hó 28-án megjelent szám (L. évf., 141.—152. o.) ára intézményeknek 15, tagoknak 10 frt. A f. évi április hó 26-án megjelent összevont kötet (LI.—LIII., 46. o.) ára intézményeknek 45, tagoknak 30 frt. E legújabb példány ára ugyanígy 45, illetve 30 frt. — Tudjuk, hogy ez olvasóinknak nagy megterhelést jelent. Egyelőre azonban kénytelenek vagyunk ilyen magas összegekkel számítani. Amint anyagi kötelezettségeinknek eleget tettünk, a *Folyóirat* árát azonnal mérsékeljük.

A KIADÓHIVATAL.

Felelős szerkesztő és kiadó: Dr. Baskai Ernő.

912. — Műegyetemi Nyomda. Budapest, XI., Budafoki-út 4—6. Felelős: Németh Sándor.



50. Vegy. 0. 3853 00038

# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

SZAKLAP  
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN  
THAN KÁROLY

KIADJA  
A MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
CHEMIAI SZAKOSZTÁLYA

SCHULEK ELEMÉR  
SZAKOSZTÁLYI ELNÖK

KŐRÖSY FERENC és TELEGDY-KOVÁTS LÁSZLÓ  
ALELNÖKÖK

CSÜRÖS ZOLTÁN ERDEY GRÚZ TIBOR VASTAGH GÁBOR  
INTÉZŐ BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTETTE

BASKAI ERNŐ

LIV

LIV. KÖTET.

1948.

BUDAPEST  
MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)

1948



## TARTALOMJEGYZÉK.

<i>† Hertelendy László:</i> Fém- és ötvözetminták előkészítése elemzésre; összeolvasztással végzett egyneműsítése	49
<i>Mester László:</i> Flavon-glükozidok szintézise különleges helyzetű cukorkötéssel	58
<i>László Antal:</i> Az acetilén konduktometrikus meghatározása	64
<i>Bitskey József és Petrich Károly:</i> Brazilin és szantalin mint oxi- dimetriás indikátor	69
<i>Baskai Ernő:</i> Hőszigetelő azbeszt bevonat készítése	73
SZAKIRODALOM.	

### Könyvismertetés.

<i>Sarudi Imre:</i> Szervetlen mennyiségi analízis — Közli: <i>Rázsó László</i>	
A Chemiai Szakosztály működése 1945—47 között a „Magyar Ké- mikusok Lapja” hasábjain	75
<b>Jelentés a Szakosztály működéséről</b>	75
<b>Zárószó</b>	76



# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

S Z A K L A P

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE.

1948.

LIV.

LIV. KÖTET.

Megjelent: 1948. december 20.

## Fém- és ötvözetminták előkészítése elemzésre: össze- olvasztással végzett egyneműsítése.

† Hertelendi László.

Érk. 1944. VII. 22.

**1. Bevezetés.** — Az elemzésre szánt fém- és ötvözetminták rendszerint fúrással, forgácsolással, vagy reszeléssel nyert kisebb-nagyobb szemcsenagyságú fémforgácsból állanak. Sok esetben a minta nem egynemű, tehát a minta egyes szemcséinek összetétele nem ugyanaz.

Egyenetlen a minta, ha nem egyetlen, hanem több, kissé eltérő összetételű fémdarabból származik s a minta átlagos összetétele a több fémdarab átlagos összetételének felel meg. Eltérő összetételű lehet egyetlen fémdarabból származó forgács is, ha az ötvözet egyes alkotórészei dúsulás („seigerolás”) következtében egyes helyeken a megszilárduláskor koncentráálódtak és a minta különböző összetételű helyekről származó forgácsból áll. Ismeretes, hogy egyes ötvözetek, pl. ólom-antimón-ön ötvözetek különösen hajlamosak a dúsulásra<sup>1</sup> s az ilyen fémdarabokból a fémdarabok átfúráásával kapott forgács összetétele aszerint változik, hogy a darabnak mélyebb, vagy külsőbb rétegéből ered-e. Inhomogén lehet a fém- és ötvözetminta akkor is, ha egyetlen fémdarabból való ugyan, de a minta különböző szemcsenagyságú, mert az összetétel a szemcsenagyság szerint is változik. W. F. Hillebrand és G. E. F. Lundell<sup>2</sup> könyvükben réz-ólom-ön ötvözetből vett és különböző szemcsenagyságúra szétszítált minta elemzését közlik. Eredményeik szerint minél kisebbek a szemcsék, annál kisebb az ön- és annál nagyobb az ólomtartalom. Az I. táblázat néhány rézminta finom és durva szemcsenagyságúra szétszítált részének elemzését mutatja és megerősíti azt a különben ismert tényt, hogy a nagyobb szemcsenagyságú részek réztartalma nagyobb.

### I. TÁBLÁZAT.

*Réztartalom néhány rézminta durva és finom szemcsékre szétszítált részében.*

M i n t a	Cu% a durvarészben	Cu% a firom részben
1	99,1	98,3
2	96,7	91,1
3	97,3	94,5
4	97,2	92,7

<sup>1</sup> Lunge—Berl.: Chemisch Technische Untersuchungsmethoden, 7. kiadás. II. kötet, 20. oldal (Berlin, 1922).

<sup>2</sup> W. F. Hillebrand, G. E. F. Lundell: Applied inorganic analysis with special reference to the analysis of metals, minerals and rocks, 48. old. (New York, 1929).





Elemzéskor az egyes alkatrészek meghatározásához természetesen nem az egész mintát mérjük be és oldjuk fel, hanem grammnyi vagy tizedgrammnyi mennyiségeket, tehát mindössze néhány, vagy talán csak egy-két forgácsszemesét. Mármint, ha a minta egyenetlen, akkor az a veszély áll fenn, hogy a mindössze néhány szemcse beméréséből kapott eredmény nem egyezik meg a minta átlagos összetételével. Ha a minta túlságosan inhomogén, akkor az elemzés megismétlése sem vezet egyértelmű eredményhez, mert minden bemérés eredménye más és más lesz.

Az elemzési eredmény bizonytalansága azáltal csökkenthető, hogy a bemérést minél nagyobbra választjuk, továbbá oly módon, hogy a különböző szemcsenagyságú forgácsot szétszítáljuk és így a minta közel azonos szemcsenagyságú részeiből külön-külön elemzést végzünk és a részleteredményekből az egyes szétszítált részek mennyiségének arányában kiszámítjuk a végeredményt. A bemérés nagysága azonban nem fokozható korlátlanul és így az egész minta, esetleg többszáz gramm feloldása nem vihető keresztül. A szétszítálás és a különböző szemcsenagyságú részek elemzése pedig hosszadalmas és sok munkát ad. El lehetne kerülni a bizonytalanságokat oly módon, hogy a fémmintát az elemzés előtt összeolvasztással homogenizálnánk s a most már egynemű mintából újra, lehetőleg azonos szemcsenagyságú forgácsot készítenénk. Ennek az eljárásnak több előnye volna, és pedig:

1. így a minta bizonyosan egynemű lenne,
2. nem kellene a bemérést fokozni, vagy a minta szétszítálással nyert több részletének elemzését külön-külön elvégezni, tehát gyorsabb és olcsóbb volna az elemzés,
3. ekként olyan fémforgácsot állíthatnánk elő, amely a meghatározandó fém elemzéséhez a legmegfelelőbb: finom vagy durva szemcséjűt és nem kényszerülünk a meglévő szemcsenagyságú forgáccsal dolgozni. Némely meghatározás ugyanis előírt szemcsenagyságú forgáccsal végezhető el legjobban. Így pl. az óntüzetek sósavas, és oxidálószerrel történő feltárása (amely rendkívül előnyös az ón jodometriás meghatározásához) *Hertelendi*<sup>3</sup> szerint csak igen finom szemcsenagyságú reszelékkel végezhető el, mert máskülönben az ón IV-klorid illékonysága miatt tetemes veszteség következik be.

Kérdés azonban, hogy átolvasztható-e valamely ötvözet vagy fém anélkül, hogy összetételében változás állana be, illetőleg az átolvasztáskor bekövetkező változás kisebb-e, mint az elemzési módszereink pontossága. A fémek és ötvözetek beolvasztásakor mindig keletkezik salak, a szennyező alkatrészek mennyisége csökken és vannak könnyen illó ötvözők, mint pl. a horgany, amelyek a hevítéskor részlegesen szublimálnak. Kérdés tehát, hogy az egyes ötvözetek összetétele az átolvasztáskor nem változik-e meg.

Vizsgálat tárgyává tettem, hogy az átolvasztással végzett homogenizálás keresztülvihető-e anélkül, hogy az összetételben változás állana be. E célból néhány technikailag fontosabb ötvözzel és fémmel olvasztási kísérleteket végeztem. A megvizsgált ötvözetekben meghatározott ötvözőalkatrészek és szennyezések mennyiségét a II. táblázat szemlélteti.

<sup>3</sup> *Hertelendi L.*: Zeitschr. für analytische Chemie, 124., (1942), 277; Magyar Chemiai Folyóirat, XLVIII., (1942), 175.



## II. TÁBLÁZAT.

*A megvizsgált ötvözetekben és fémekben meghatározott ötvöző alkatrészek és szennyezések.*

A vizsgált ötvözet, fém	A meghatározott ötvöző alkatrész	A meghatározott szennyezés
1. Csapágyfém magas Sn tartalommal	Sn, Sb, Cu	Fe + Al, Zn
2. Csapágyfém alacsony Sn tartalommal	Sn, Sb, Cu	Fe + Al, Zn
3. Keményölöm	Sb	Fe + Al, Zn
4. Önförasz	Sn	Fe + Al, Zn
5. Sárgaréz	Cu, Zn	Pb, Sn, Fe + Al
6. Ólombronz	Cu, Pb	Fe + Al, Zn
7. Bronz	Cu, Sn	Fe + Al, Zn
8. Gépfém	Cu, Sn, Zn, Pb	Fe + Al
9. Kb. 98%-os horgany	—	Fe + Al, Pb
10. Kb. 98%-os réz	Cu	Pb, Fe
11. Kb. 99,9-os (elektrolit) réz	Cu	—

*2. Az olvasztási kísérletek kivitele és az elemzések eredményei. —*

A kísérletek keresztülvitelére a vizsgálandó ötvözetből vagy fémből való mintát összeolvasztottam, azután reszeléssel forgácsmintát készítettem belőle. Az így kapott biztosan egynemű minta egy részét megelemeztem, más részét pedig különböző módon beolvasztottam, újra reszeléket készítettem belőle, ezt megelemeztem és az elemzések eredményeit összehasonlítottam.

Az olvasztáskor igyekeztem a legkíméletesebben eljárni. A fémforgácsot porcellán- vagy alumíniumoxid-tégelybe tettem, tetejére dezoxidálószerként és pedig az alacsony olvadáspontú fémek és ötvözetekre faszénport, a magasabb olvadáspontúakéra boraxot hintettem. A tégelyt ezután a vizsgálandó fém (ötvözet) olvadáspontjánál valamivel (kb. 50—100°-kal) magasabb hőfokra felfűtött elektromos kemencébe helyeztem. A megolvadás után a faszénpor, illetve a megolvadt borax a fémes felületet a levegő oxigénjétől elzárta. A tömeget a megolvadás után kb. 1—2 percig olvadt állapotban tartottam és porcellán-rudacskával kevergettem. Ezután az olvadékot hideg vasformába öntöttem, hogy minél gyorsabban megszilárduljon és ne legyen idő a dúsulásra. A kihült mintát a faszénportól, illetve a megdermedt boraxolvadéktól és a mindig keletkezett kevés salaktól megtisztítva megreszeltem. Ezen óvatos és kíméletes olvasztási módon kívül durvább: dezoxidálószer nélküli és hosszabb ideig tartó olvasztást is végeztem, hogy a különböző olvasztási módokat össze lehessen hasonlítani.

Az Sn-, Sb- és Cu-ból álló csapágyfémötvözetek két fajtáját vizsgáltam: az alacsony, mintegy 14%, és a magas, mintegy 70% óntartalmú ötvözetet. Az olvasztást mindkét esetben négyféleképpen végeztem, és pedig: 1. faszénpor alatt éppen megolvasztva, 2. faszénpor alatt megolvasztva és  $\frac{1}{4}$  órát olvadt állapotban tartva, 3. dezoxidálószer nélkül éppen megolvasztva és 4. dezoxidálószer nélkül megolvasztva és  $\frac{1}{4}$  órát olvadt állapotban tartva. Az olvasztás után az olvadt fémet vasmintába



öntöttem, a kihülés után megtisztítottam, megreszeltem és elemeztem. A faszénpor nélküli olvasztáskor salakképződés volt megfigyelhető.

Az ötvöző és szennyező alkatrészek meghatározása a következőképpen történt: Az ónmeghatározás sósavban káliumklorát adagolással végzett feltárás után *Hertelendi*<sup>3</sup> által módosított jodometriás titrálással. Az antimon meghatározás *Low*<sup>4</sup> szerint kénsavban történt oldás és káliumpermanganáttal lefolytatott titrálás útján. A rézmeghatározás sósavban káliumklorátadagolással végzett feloldás után de *Haen*<sup>5</sup> szerinti jodometriás titrálással. A vas- és a horgany-szennyezés meghatározására kénsavas oldatból az Sn-, Sb- és Cu-t kénhidrogénnel leválasztottam, majd a szüredék egy részéből gravimetrikus vasmeghatározást, másik részéből gravimetrikus horganymeghatározást végeztem.

A csapágyfémek olvasztási kísérleteivel azonos olvasztási kísérleteket végeztem keményólom, Pb-Sb és ónforraszt, Pb-Sn ötvözetekkel. A keményólomban az antimónmeghatározást kétféleképpen végeztem: egyszer *Low*<sup>4</sup> szerint ugyanúgy, mint a csapágyfémekben és egyszer sósavas oldás után bromometriás titrálással *Győry*<sup>6</sup> szerint. Végleges eredményül a két módszerrel kapott értékek középértékét fogadtam el. Az ónforrasztban az ónmeghatározás ugyanúgy történt mint a csapágyfémekben *Hertelendi*<sup>3</sup> által módosított jodometriás titrálással. A keményólomban és az ónforrasztban a vas- és horgany-szennyezés meghatározása szintén ugyanúgy történt, mint a csapágyfémekben.

Az olvasztási kísérletek és az elemzések eredményét a III. táblázat tartalmazza.

A III. táblázat elemzési adatai nem mutatnak szabályos változást, a csekély eltérések elemzési hibának minősíthetők. Az ilyen alacsony olvadáspontú ón-antimon-ólom, kevés réz ötvözetek összetétele tehát az átolvasztáskor nem szenved változást még akkor sem, ha az olvasztás dezoxidálószer nélkül és huzamosabb ideig tart. Változatlanul maradnak nemcsak az ötvözőalkatrészek, hanem a szennyezések is. Az ilyen ötvözetek tehát átolvasztással egyneműsíthetők, homogenizálhatók.

A sárgarézforgács viselkedését vizsgálva, az átolvasztáskor nágyféleképpen jártam el: 1. borax alatt éppen megolvasztottam, 2. borax alatt  $\frac{1}{4}$  órát olvadt állapotban tartottam, 3. három óra hosszat 700°-on, tehát még szilárd halmazállapotban tartottam és 4. dezoxidálószer nélkül éppen megolvasztottam.

Elemzés céljából a mintát salétromsavban feloldottam, a szennyezésképpen jelenlévő ónból keletkezett ónsavat leszűrtem és az ónt gravimetrikusan meghatároztam. A szűrletből elektrolízissel meghatároztam a rezt és az ólmot. Az ón-, réz- és ólommentes oldat egyik feléből gravimetrikusan meghatároztam a vasat, másik feléből (klorid és nitrát iontól megszabadítva és alkáliskussá téve) elektrolízissel a horganyt. Az elemzések eredményeit a IV. táblázat tartalmazza.

<sup>4</sup> Analyse der Metalle. Herausgegeben von chemiker Fachausschuss des Metall und Erz E. V. Gesellschaft für Erzbergbau, Metallhüttenwesen und Metallkunde im NSBDT. 1. kötet, Schiedsverfahren. 53. old. (1942, Berlin).

<sup>5</sup> de Haen: Liebig's Annalen der Chemie, 91., (1854), 237.

<sup>6</sup> Győry I.: Zeitschrift für analytische Chemie, 32., (1893), 415.



## III. TÁBLÁZAT.

*Csapágyfém, keményólom és ónforrasztás olvasztása.*

A vizsgált ötvözet	Meg- határozott alkatrész	Eredeti minta	Faszénpor alatt éppen megolvasztva	Faszénpor alatt 1/4 órát olvaszt állá- potban tartva	Dezoxidáló- szer nélkül éppen meg- olvasztva	Dezoxidáló- szer nélkül 1/4 órát olvaszt állapotban tartva
Nagy ón- tartalmu csapágy- fém	Sn <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	14,26	14,20	14,18	14,30	14,31
	Sb <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	15,00	14,80	10,00	14,52	14,72
	Cu <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	1,32	1,27	1,28	1,27	1,30
	Fe (+Al) <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01
	Zn <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0,07	0,06	0,07	0,07	0,06
Kis ón- tartalmu csapágy- fém	Sn <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	70,65	70,65	70,92	70,92	70,90
	Sb <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	11,07	11,12	11,08	11,00	10,95
	Cu <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	4,62	4,52	4,66	4,40	4,65
	Fe (+Al) <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0,03	0,03	0,04	0,04	0,03
	Zn <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0,10	0,12	0,10	0,11	0,10
Kemény- ólom	Sb <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	17,4	17,2	17,3	17,2	17,2
	Fe (+Al) <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0,01	0,01	0,2	0,2	0,2
	Zn <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0,03	0,04	0,02	0,03	0,03
Ónforraszt	Sn <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	50,3	50,1	50,2	50,1	50,3
	Fe (+Al) <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0,02	0,03	0,02	0,01	0,02
	Zn <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0,03	0,04	0,02	0,03	0,03

## IV. TÁBLÁZAT.

*Sárgaréz olvasztása.\**

Meghatározott alkatrész	Erdetei minta	Borax alatt éppen meg- olvasztva	Borax alatt 1/4 órát olvaszt állá- potban tartva	3 órán át 700°-on tartva	Dezoxidáló- szer nélkül éppen meg- olvasztva
Cu <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	69,00	69,20	69,72	72,50	71,58
Zn <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	27,32	27,17	26,95	23,42	25,43
Sn <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	1,30	1,30	1,20	1,20	1,20
Pb <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	1,04	0,99	0,99	0,91	0,95
Fe (+Al) <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	1,25	1,20	1,08	0,80	1,01

Az elemzési adatok igazolják azt a körülményt, hogy a sárgaréz hevítéskor a horgany szublimál és egy része távozik az ötvözetből. A horganytartalom csökkenésének következtében a réztartalom emelkedik. A szennyező alkatrészek mennyiségének kismértékű csökkenése is megfigyelhető. A horganytartalom csökkenése jóval az olvadáspont alatt, te-

\* Az elemzési adatok azért nem adnak még közelítőleg sem 100%-ot, mert a minta erősen oxidálódott; a hiányzó rész oxigén.



hát szilárd fázisban is bekövetkezik, mint ezt a táblázat negyedik oszlopa mutatja. Az átolvasztáskor a horgany és a szennyező alkatrészek mennyiségének csökkenését kisebbíti a dezoxidálószer adagolása, de nem szünteti meg teljesen. Ha tehát sárgaréz-mintát olvasztással kell homogenizálni, akkor csakis dezoxidálószer alatt és lehetőleg rövid ideig tartó hevítéssel ajánlatos az olvasztást elvégezni. Miután horganyvesztés már jóval az olvadáspont alatt bekövetkezik, vigyázni kell arra, hogy az olvasztandó minta gyorsan elérje az olvadás hőfokát, tehát mindig úgy kell eljárni, hogy a mintát kellő hőfokra felhevített kemencébe tesszük, de semmi esetre sem szabad hideg kemencébe helyezni és a kemencét csak azután felfűteni.

Az ólombronz-, bronz- és gépfém-minta beolvasztása háromféleképpen történt: 1. borax alatt, éppen megolvasztottam, 2. borax alatt megolvasztottam és  $\frac{1}{4}$  órán át olvadt állapotban tartottam, vagy 3. dezoxidálószer nélkül éppen megolvasztottam.

Az ólombronz elemzése úgy történt, hogy a salétromsavban feloldott bemért mintát gyors elektrolízisnek vetettem alá, majd mértem a katódra vált rezet és az anódra vált ólom-IV oxidot. Ez utóbbiból az ólom kiszámitása *Hertelendi*<sup>7</sup> által megadott faktorokkal történt. A vizsgált mintában a réz és ólom aránya olyan volt, hogy a réz és ólom (ólom-IV oxid alakjában történő) leválasztását egyidejűleg el lehetett végezni. (Maga-sabb ólom- és alacsonyabb réztartalomnál ez nem vihető keresztül, mert a réz és az ólom egyidejű leválásának feltételeit nem lehet teljesíteni.) A réztől és az ólomtól megszabadított oldat egyik feléből gravimetrikus vasmeghatározást, másik feléből gravimetrikus horganymeghatározást végeztem, éspedig úgy, hogy a nitrátmentessé tett ecetsavas oldatból kénhidrogénnel leválasztottam a horganyszulfidot s azt izzítottam. A bronzból a Cu-, Pb-, Fe-, Zn-meghatározás ugyanúgy történt, mint az ólombronzból. Önmeghatározás céljából a bemért mintát káliumklorát adagolása közben sósavban feloldottam, a rezet ferrum reductummal kicementáltam, a cementált rezet a fölös ferrum reductummal együtt üvegszűrőtégelyen szűrtem és az így rézmentessé tett szűrletből előzetes redukálás után jodometriásan határoztam meg az ónt. A gépfémben a Cu, Pb, Zn, Fe meghatározása ugyanúgy történt, mint a sárgarézben, az ön meghatározása pedig, mint a bronzban.

Az ólombronz, bronz és gépfém olvasztási kísérleteit és elemzési eredményeit az V. táblázat tartalmazza.

Az elemzési adatok szerint az ólombronz olvasztásakor számolni kell az összetétel megváltozásával: az ólom mennyiségének csökkenésével és ennek következtében a réztartalom emelkedésével. Ugyancsak csökken a horganyszennyezés mennyisége is. Miután ilyen változás kismértékben még óvatos, tehát dezoxidálószer alatt végzett és rövid ideig tartó olvasztáskor is bekövetkezik, az ólombronzforgács olvasztással történő homogenizálását csak a feltétlenül szükséges esetekben ajánlatos elvégezni és akkor is a lehető legnagyobb óvatossággal. A bronz gyors és óvatos, dezoxidálószer alatt végrehajtott olvasztásakor az összetételben nem történik lényeges változás, csak hosszabb és kevésbé óvatos olvasz-

<sup>7</sup> *Hertelendi L.*: Zeitschr. für analytische Chemie, 122., (1942), 30. Magyar Chemiai Folyóirat, XLVI., (1940), 161.



## V. TÁBLÁZAT.

*Ólombronz, bronz és gépfém olvasztása.*

A vizsgált ötvözet	Meghatározott alkatrész	Eredeti minta	Borax alatt éppen meg- olvasztva	Borax alatt 1/4 órát olvadt álla- potban tartva	Dezoxináló- szer nélkül éppen meg- olvasztva
Ólombronz	Cu <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	80,30	80,81	81,20	81,90
	Pb <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	18,85	18,45	18,05	17,60
	Zn <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0,67	0,50	0,55	0,26
	Fe (+Al) <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0,21	0,22	0,15	0,09
Bronz	Cu <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	88,84	88,50	89,00	89,10
	Sn <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	8,51	8,50	8,48	8,53
	Pb	1,30	1,35	1,28	1,27
	Zu <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0,80	0,81	0,61	0,60
	Fe (+Al) <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0,40	0,38	0,32	0,38
Gépfém	Cu <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	83,39	83,42	83,58	84,85
	Sn <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	7,90	7,92	7,93	8,21
	Zn <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	5,45	5,39	5,20	4,01
	Pb <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	3,02	3,00	2,90	2,71
	Fe (+Al) <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0,19	0,13	0,13	0,10

táskor következik be kismértékű eltolódás különösen a horganyszennyezés mennyiségében. A gépfém gyors és óvatos, borax alatt történő olvasztásakor lényeges változás nem áll be, azonban dezoxidálószer nélküli és hosszabb ideig tartó olvasztáskor az összetétel kissé megváltozhat, és pedig a horgany, továbbá az ólom és vasszennyezés mennyisége csökken.

Az ötvözetek olvasztásához hasonló olvasztási kísérleteket végeztem fémekkel is annak megállapítására, hogy a bennük lévő szennyezések mennyisége megváltozik-e az olvasztáskor.

Kísérleteket végeztem horgannyal. Az olvasztást háromféleképpen vittem végbe, mindhárom esetben dezoxidálószer nélkül: 1. a mintát éppen megolvasztottam, 2. megolvasztottam és olvadt állapotban tartottam 1/4 órán át, végül: 3. megolvasztás után olvadt állapotban tartottam 1/2 órán keresztül. Az olvasztás alatt a horgany erősen oxidálódott. A szennyezések közül az ólmot s a vasat határoztam meg. Az ólom meghatározást a minta salétromsavban történt oldása után elektrolitikusan végeztem, a vas meghatározást pedig sósavas oldathól káliumpermanganátos titrálással. A vizsgálatok eredményét a VI. táblázat tartalmazza.

## VI. TÁBLÁZAT.

*Olvasztási kísérletek horgannyal.*

A meghatározott szennyező alkatrész	Eredeti minta	Dezoxidálószer nélkül éppen megolvasztva	Dezoxidálószer nélkül 1/4 órán át olvadt állapotban tartva	Dezoxidálószer, nélkül 1/2 órán át olvadt állapotban tartva
Pb <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	1,02	1,00	0,98	0,88
Fe <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0,11	0,12	0,10	0,08



A táblázat adatai szerint a rövid ideig tartó átolvasztás a vizsgált szennyezések mennyiségét nem változtatja meg lényegesen és csak a huzamosabb ideig tartó olvasztáskor következik be nagyobb mértékű változás.

Olvasztási kísérleteket végeztem ólommal és vassal szennyezett vörösréz, továbbá nagyon tiszta elektrolitrézzel. Az olvasztást mindkét esetben háromféleképpen vittem végbe: 1. borax alatt éppen megolvasztottam, 2. borax alatt megolvasztottam és  $\frac{1}{4}$  órán át olvadt állapotban tartottam, végül: 3. dezoxidálószer nélkül  $\frac{1}{4}$  órán keresztül olvadt állapotban tartottam. A szennyezett rézben meghatároztam az ólmot, a vasat és a rézet. A réz és az ólom meghatározása egyszerre történt salétromsavas közegből gyors elektrolízissel. A vasat a réz- és ólommentes oldatból határoztam meg káliumpermanganátos titrálással. Az elektrolitrézhöz nem a szennyezéseket, hanem a réztartalmat határoztam meg, miután előzőleg olyan módszert dolgoztam ki, amely lehetővé tette, hogy a teljesen tiszta rézben 0,01%-nál kisebb hibával határozhassam meg a rézet.<sup>8</sup> Az elemzések eredményét a VII. táblázat mutatja.

#### VIII. TÁBLÁZAT.

*Olvasztási kísérletek ólommal és vassal szennyezett rézzel, továbbá nagytisztaságú elektrolitrézzel.*

A vizsgált fém	Meghatározott alkatrész	Eredeti minta	Borax alatt éppen megolvasztva	Borax alatt $\frac{1}{4}$ órán át olvadt állapotban tartva	Dezoxidálószer nélkül $\frac{1}{4}$ órán át olvadt állapotban tartva
Szennyezett vörösréz	Cu <sup>0</sup> /o	98,65	98,90	98,99	98,90
	Pb <sup>0</sup> /o	0,20	0,21	0,19	0,20
	Fe <sup>0</sup> /o	1,01	0,72	0,60	0,65
Elektrolitréz	Cu <sup>0</sup> /o	99,97	99,98	99,98	99,97

A szennyezett rézben különösen a vasmennyiség csökkenése észlelhető. Ez a változás a minta rövid ideig tartó olvasztásakor is bekövetkezik, ezért az ilyen minta olvasztással végzett homogenizálását kerülni kell. Az elektrolitréz réztartalma az átolvasztáskor nem mutat változást.

3. *Összefoglalás.* — 1. Ötvözet és fémminták előkészítésekor elemzésre célszerű a forgácsminta összeolvasztása és újbóli megreszelése, mert így azonos összetételű, egyforma szemcsenagyságú és az elemzésnek legjobban megfelelő (finom vagy durva) reszelék állítható elő. Az átolvasztás azonban a minta összetételének esetleges megváltozásával jár. E változás megvizsgálására a II. táblázatban felsorolt ötvözetekkel és fémekkel olvasztási kísérleteket végeztem: a reszeléket különböző módon megolvasztottam, az olvadékból újra reszeléket készítettem, ezt megvizsgáltam és összetételét összehasonlítottam az eredeti összetétellel. Az olvasztási kísérletekből és az elemzési eredményekből a következőket lehet megállapítani:

<sup>8</sup> Hertelendi L.: Magyar Chemiai Folyóirat, XLV., (1939), 156.



2. Az alacsony olvadáspontú ólom-ón-antimon ötvözetek (csapágyfém, betűfém, önforraszt, keményólm, stb.) átolvasztásakor mind az ötvözőalkatrészek, mind a szennyezések mennyisége nem változik lényegesen, vagyis az ilyen ötvözetek átolvasztása az összetétel megváltozásának veszélye nélkül végezhető el.

3. A magasabb olvadáspontú réz-horgany (sárgaréz), réz-ólm (ólm-bronz), réz-ón-horgany-ólm (gépfém) ötvözet olvasztásakor a horgany és az ólommennyiség csökkenése és ennek következtében a réztartalom emelkedése következik be. Némiképpen csökkenést mutatnak a szennyezések is. A csökkenés kisebb mértékben még igen óvatos olvasztáskor, dezoxidálószer (borax) alkalmazásakor is mutatkozik, ezért az ilyen ötvözetek átolvasztása nem ajánlható, illetőleg csak akkor, ha erre feltétlenül szükség van.

4. A réz-ón ötvözetek (bronzok) összetétele dezoxidálószer (borax) alatt gyorsan történő átolvasztáskor nem mutat lényeges változást. Hosszabb ideig tartó és dezoxidálószer nélküli átolvasztáskor azonban a szennyezések mennyisége csökken. A bronzminták gyors, dezoxidálószer alatt történő átolvasztása tehát elvégezhető anélkül, hogy az összetétel megváltozna.

5. Fémek olvasztásakor azok szennyezését vizsgálva megállapítható, hogy a horgany óvatos és gyors átolvasztásakor a vas- és ólomszennyezés mennyisége nem változik lényegesen. A rézben a vas némiképpen csökkenést mutat, az elektrolitréz réztartalma nem változik.

6. A megolvasztást lehetőleg óvatosan kell elvégezni, tehát: a) dezoxidálószer alatt kell olvasztani. Alacsony olvadáspontú ötvözetek olvasztásához jól használható a faszénpor, magasabb olvadáspontúakéhoz a borax. b) Az összeolvasztandó forgács olvadáspontra felmelegítését lehetőleg gyorsan kell elvégezni, mert egyes fémek már szilárd fázisban is illékonyak, tehát az összeolvasztandó forgácsot tartalmazó tégelyt a minta olvadáspontjánál valamivel (50—100°-kal) magasabb hőfokra felhevített kemencébe, célszerűen elektromos kemencébe kell tenni és nem szabad a hideg kemencébe helyezni és a kemencét azután felfűteni. c) A mintákat csak valamivel az olvadáspontjuk feletti hőmérsékletre szabad felmelegíteni és csak addig ajánlatos folyékony állapotban tartani, amíg a homogenizálódás bekövetkezik. Ezt keveréssel elő lehet segíteni s így az egyenművélés egy-két perc alatt bekövetkezik. d) A homogén olvadékat minél gyorsabban kell lehűteni, hogy a dúsulásra az ötvözetnek ne legyen ideje. Megszilárdulás után a salaktól és a dezoxidálószerrel megtisztított olvadékból kívánt szemcsenagyságú reszeléket készítünk.

#### **Die Vorbereitung Metall- und Legierungsmuster zur Analyse: Homogenisierung durch Zusammenschmelzen.**

Diese Abhandlung wird in deutscher Sprache in der Zeitschrift für analytische Chemie erscheinen.

László Hertelendl.



## Flavon-glükozidok szintézise különleges helyzetű cukorkötéssel.\*

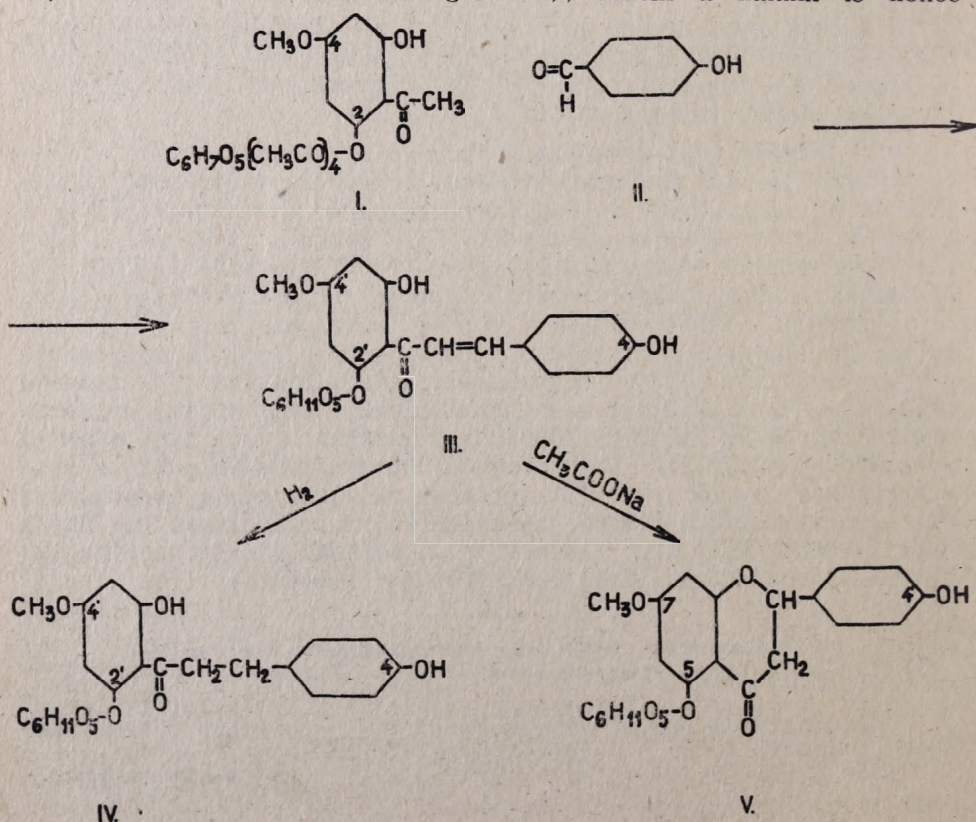
Mester László.

Érk. 1948. jan. 26.

A növényvilágban nagyon gyakori flavon-glükozidokban a cukorrész legtöbbször az aglukon 7-es szén-atomjához kapcsolódik. Pl. a heszperidin (heszperetin-7-rutinozid), a linarin (akacetin-7-rutinozid), az apigenin-7-glükozid és számos más glükozid esetében. A 7-glükozidok közül többet már szintetikusán is előállítottak és ezeknek a szintéziseknek jelentős része a *Zemplén*-intézet nevéhez fűződik.

A 7-glükozidok nagy számával szemben igen kevés 5- és 4'-glükozid ismeretes. Célunk ezeknek a ritkán előforduló és a cukorrészt különleges helyzetben tartalmazó flavon-glükozidoknak a szintézise volt. Ennek során olyan értékes tapasztalatokat szereztünk, amelyek rávilágítanak a glükozidok ritka előfordulásának okaira is.

A flavanon sorban eddig két 5-glükozid ismeretes: egyik a japán cseresznye (japán neve sakura) kérgéből elkülönített szakuranin (5, 4'-dioxi-7-metoxi-flavanon-5-glükozid); másik a nálunk is honos



\* Közlemény a Műegyetem Szerves Kémiai Intézetéből.

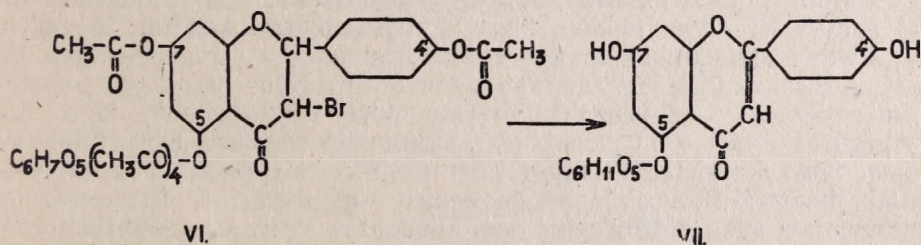


vörös fűz (*Salix purpurea* L.) kérgében előforduló szalipurpozid (5, 7, 4'-trioxi-flavanon-5-glükozid).

A szakuranin szintéziséhez a 4'-metilnaringenin-2'-glükozid (III.) chalkonból indultunk ki, amelyet 2-(tetraacetyl-glükozido)-4-metil-floracetofenon (I.) és p-oxi-benzaldehid (II.) alkalikus kondenzációjával állítottunk elő. Az alkalikus reakció-elegy megsavanyításakor sárga kocsonya alkajában kiváló chalkon-glükozid nátriumacetáttal vízfürdőn melegítve gyűrűzáródás közben átalakult szakuraninná (1). (V.) A chalkon-glükozid hidrálása csontszenes palladium katalizátorral az azebotin (2) (IV.) szintéziséhez vezetett, amelyik az *Andromeda Japonica Thunb.* leveleiből elkülönített és a florrhizinnel rokon glükozid.

Hasonlóan történt a szalipurpozid (3) szintézise 2-tetraacetyl-glükozido-4-benzoil-floracetofenonból kiindulva, ugyancsak a *Zemplén*-intézetben.

A flavon sorban eddig teljes bizonyossággal csak egy 5-glükozid ismeretes: az *Amorpha fruticosa* L. leveleiből elkülönített apigenin-5-glükozid. Ezt a vegyületet szintén sikerült szintetikusán előállítanunk a megfelelő flavanon-5-glükozidból, a fentebb említett szalipurpozidból. A szalipurpozid hexaacetátját kloroformos oldatban kvarclámpa alatt brómozva 3-bróm-szalipurpozid-hexaacetát (VI.) keletkezett. Ezt a vegyületet alkoholos oldatban nátronlúggal kezelve, hidrogénbromid lehasadása közben apigenin-5-glükozid (4) (VII.) képződött.



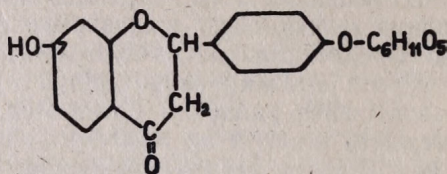
Az 5-glükozidok ritka előfordulásának valószínű magyarázata abban rejlik, hogy az 5-ös hidroxilhoz kapcsolódó glükozidkötés nagyon könnyen felhasad. Ezért az 5-glükozidok rendszerint már a növényben elbomlanak és csak kivételesen kedvező körülmények között maradnak épen. Ezt a feltevést teljes mértékben indokolja az 5-ös szén-atommal szomszédos karbonil-csoport jelenléte, amelyik lazító hatással van az 5-ös hidroxil helyettesítéseire. Pl. *Venkataraman* vizsgálatai alapján ismeretes, hogy alumíniumkloriddal az 5-ös hidroxilon levő metil-csoport könnyen lehasítható, míg a többi hidroxilról nem. A karbonil-csoportnak az 5-glükozidokra kifejtett lazító hatását — mint látni fogjuk — gyakorlatilag is hasznosítottuk a 4'-glükozidok előállításánál.

A flavon-glükozidok másik igen ritka kötési helye a fenil-gyűrű 4' hidroxilja. A természetben előforduló flavanon-glükozidok között ilyen a liquiritin (7, 4'-dioxi-flavanon-4'-glükozid). (VIII.)

A flavanok között valószínűleg szintén van 4'-glükozid. A szakirodalomban három egymástól eltérő sajátságú apigenin-glükozid ismeretes, amelyek közül az egyik a 7, másik az 5, a harmadik pedig minden valószínűség szerint az apigenin-4'-glükozid.



A liquiritinhez hasonló 4'-glükozidok előállításával *Reichel* (5) és munkatársai is foglalkoztak, részben fiziológias körülmények között, pl. pH = 8 közegben, részben pedig nátronlúgos kondenzációval, 2-oxi-acetofenonból, illetve rézacetofenonból kiindulva.



## VIII.

Nem történt még kísérlet floroglucin magot tartalmazó flavanon-4'-glükozidok előállítására, amelyek elvezethetnek az apigenin-4'-glükozidhoz hasonló flavon-glükozidokhoz. Először a szakuranetin-4'-glükozid szintézisét tűztük ki feladatul. Célunk elméletileg két úton látszott megvalósíthatónak. Az egyik az lett volna, hogy az aglükont (jelen esetben a szakuranetint) kapcsoljuk a cukorral. Ezt a lehetőséget azonban már eleve el kellett vetnünk, mert számos korábbi kísérlet azt bizonyította, hogy a cukrot nem lehet közvetlenül a flavanon 4'-hidroxiljára rákapcsolni, ha az más szabad hidroxilt is tartalmaz.

Maradt a másik módszer, amikor az aglükont chalkon kondenzációval építjük fel olyan módon, hogy a már cukorral kapcsolt megfelelő vegyületből indulunk ki és így gyűrűzárás után a flavanon-glükozidot kapjuk. Ezen az úton leghamarabb akkor értünk volna célhoz, ha p-metil-floracetofenont p-oxi-benzaldehid-glükoziddal kondenzálunk, mert így gyűrűzárás után közvetlenül a szakuranetin-4'-glükozidhoz jutottunk volna. *Sonn* kísérletei, valamint saját megfigyeléseink azonban azt mutatták, hogy a floracetofenon és annak p-metil-étere a floracetofenon tautomériája miatt aldehidekkel nem kondenzál. Ezért a p-metil-floracetofenont először olyan vegyületcsoporttal kellett kapcsolnunk, amely azt p-oxi-benzaldehid-glükoziddal kondenzálhatóvá teszi. E célra legalkalmasabbnak a glükozid-kötés mutatkozott, amely tömény lúgra nem érzékeny, savval viszont könnyen lehasítható. Előállítottuk tehát a szakuranin szintézisének már felhasznált 2-(tetraacetyl-glükozido)-floracetofenon-4-metilétert (IX.) és p-oxi-benzaldehid-tetraacetyl-glükoziddal (X.) kondenzáltuk 60%-os kálilúg jelenlétében. A lúgos reakció elegy megsavanyításakor kivált sárga kocsonyát forró vízből átkristályosítva, sárga tűk alakjában egy chalkon-glükozidot (XI.), a 4'-metoxi-2', 6'-dioxi-fenil-4-oxi-stiril-keton-4, 2'-diglükozidot nyertük.

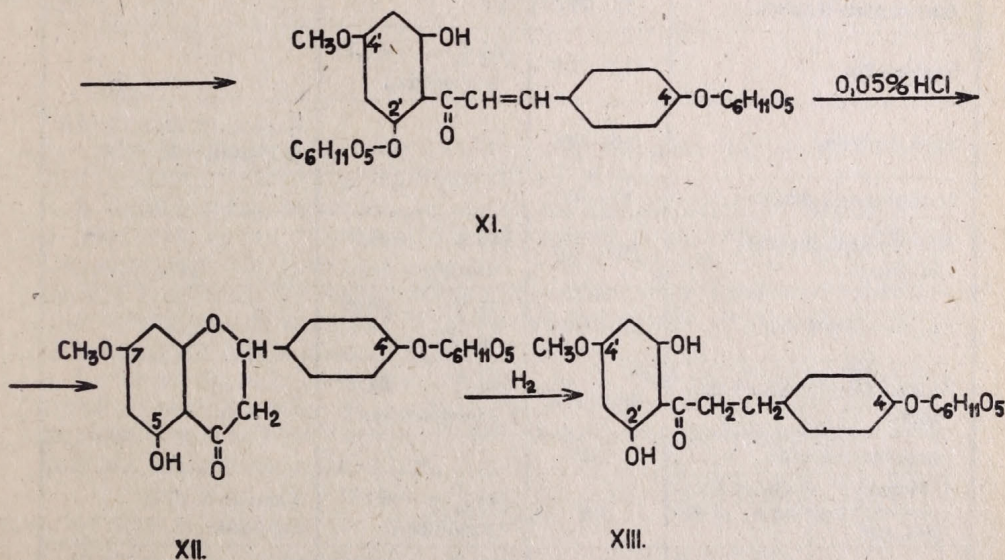
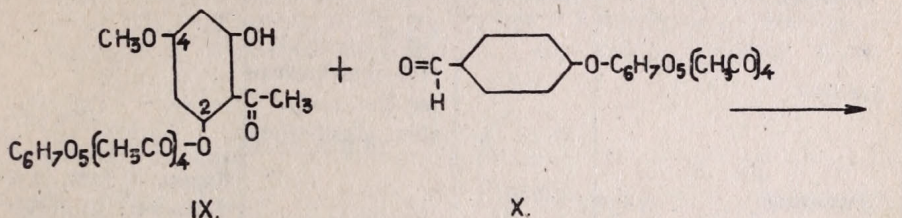
Annak igazolására, hogy az előállított chalkon valóban diglükozid, az anyagot 2,5%-os sósavval teljesen elhidrolizáltuk, amikor a chalkon már ismert módon flavanonná zárult és a szakuranetin fehér tűkristályok alakjában kivált. A hidrolízis anyalúgja forgatóképesség és redukció alapján számítva két molekula glükózt tartalmazott.

Ahhoz, hogy az általunk előállított chalkon-diglükozidból a szakuranetin-4'-glükozidhoz jussunk, a karbonil-csoporttal szomszédos hidroxilról a cukrot el kellett távolítanunk. Itt hasznosítottuk az 5-glükozidokkal kapcsolatban tett megfigyelésünket, amely szerint a karbonil-csoporttal



szomszédos glükozid-kötés gyengébb, mint a fenilgyűrű para helyzetű glükozid-kötése. Ennek a fokozatbeli különbségnek az alapján feltételezhető volt, hogy a chalkon-diglükozid részleges hidrolízise útján sikerülni fog a szakuranetin-4'-glükozidot előállítanunk.

A chalkon-diglükozidot fél ezrelékes sósavval megkíséreltük részlegesen hidrolizálni. Ez várákozásunknak megfelelően sikerült is. Forralás közben hosszú, fehér kristálytűk váltak ki az oldatból. A hidrolízis al-



kalmával képződött anyalúg forgatóképessége alapján számított cukor-mennyiség egy molekula glükóznak felelt meg, ami azt bizonyította, hogy a diglükozidról csak az egyik cukor hasadt le. Az így kapott flavanon-monoglükozidot 2,5%-os sósavval teljesen elhidrolizálva, a szakuranetinhez jutottunk. Az anyalúg forgatóképessége most ismét egy molekula glükóznak felelt meg. Ezek szerint a chalkon-diglükozid részleges hidrolízisével kapott vegyület valóban a szakuranetin-monoglükozidja. Bizonyításra szorult még, hogy a cukor az 5-ös, vagy a 4'-hidroxilon maradt rajta. Első esetben a szakuranint kaptuk volna. Minthogy azonban az anyag keverék olvadáspontja szakuraninnal erős depressziót mutatott, az általunk előállított flavanon-monoglükozid csakis a másik izomér, a szakuranetin-4'-glükozid (6) (XII.) lehetett.



## A szintetikusan előállított vegyületek jellemző tulajdonságai.

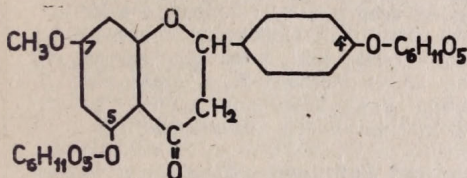
Az anyag neve	Olvadás-pont	Forgató-képesség	Metoxi-tartalom
2-(Tetraacetyl-glükózid o-) floracetofenon-4-metiléter	187,5°	$[\alpha]_D^{25} = -46,3^0$ piridinben	Kapott: 6, 15%, 5, 98% Számított: 6, 05%
4'-Metil-naringenin-2'-glükózid	sárga kocsonya		
Azebotin	148°	$[\alpha]_D^{25} = -52,1^0$ 55%-os alkoholban $[\alpha]_D^{25} = -46,2^0$ absz. alkoholban	
Azebogenin	167,5°		Kapott: 10, 55%, 10, 99% Számított: 10, 76%
Azebogenin-triacetát	78—79°		
Szakuranin	212—214°	$[\alpha]_D^{28} = -106,1^0$ acetonban	
Szakuranetin	145—146°		Kapott: 10, 72%, 10, 61% Számított: 10, 76%
Szakuranetin-diacetát	97—98°		
3-Bróm-szalipurozid-hexaacetát	158—159°	$[\alpha]_D^{20} = -44,5^0$ kloroformban	
Apigenin-5-glükózid	294—295°	$[\alpha]_D^{22} = -60,7^0$ piridinben	
Apigenin-5-glükózid-hexaacetát	193—194°	$[\alpha]_D^{20} = -54,8^0$ kloroformban	
Apigenin-triacetát	182°		
4'-Metoxi-2', 6'-dioxi-fenil-4-oxi-stiril-keton-4, 2'-di-glükózid	244°	$[\alpha]_D^{22} = -49,8^0$ piridinben	Kapott: 5, 07% Számított: 5, 05%
Szakuranetin-4'-glükózid	222°	$[\alpha]_D^{24} = -29,7^0$ piridinben	Kapott: 6, 91% Számított: 7, 15%
Izoazebotin	215—216°	$[\alpha]_D^{24} = -13,2^0$ piridinben	Kapott: 3, 77% Számított: 3, 84%
Szakuranetin-5, 4'-di-glükózid	220°	$[\alpha]_D^{22} = -62,5^0$ piridinben	Kapott: 5, 07% Számított: 5, 13%
Azebogenin-4, 2'-di-glükózid	195°	$[\alpha]_D^{22} = -29,2^0$ piridinben	



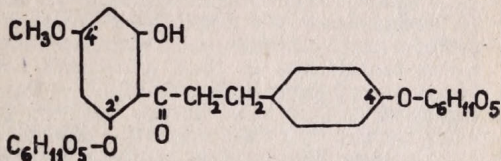
A szakuranetin-4'-glükózid hidrálása alkoholos oldatban palladiumos csontszén jelenlétében a flavanon-gyűrű kinyílása közben a hidrált chalcon-glükózidhoz vezetett, amelyet, minthogy az azebotinnak izomérje, izeobotinnak (XIII.) neveztünk el.

A chalcon-diglükózidból még két érdekes vegyületet állítottunk elő. Nátriumacetátos gyűrűzárással a megfelelő flavanon-diglükózidot, a szakuranetin-5, 4'-diglükózidot (XIV.), hidrálással pedig az azebogenin-2', 4'-diglükózidot (XV.) kaptuk.

A természetben is fordulnak elő diglükózidok. Pl. flavonol-diglükózid a robinin, melynek szerkezetét véglegesen a *Zemplén*-intézetben tisztázták, valamint a 3'-metoxi-quercetin-3, 4'-diglükózid, melynek *Kuhn*



XIV.



XV.

szerint élettani jelentősége van. Újabban egy flavanon-diglükózid is ismeretes: a butrin, amelyik a butinnak diglükózidja.

A diglükózidok nemcsak „in vitro”, hanem „in vivo” is fontos szerepet játszanak egyes flavon-glükózidok szintézisének, amint arra *Reichel* és munkatársai rámutattak. Szerintük a növényekben is oxi-acetofenon-glükózid kondenzál oxi-benzaldehid-glükóziddal és a keletkezett diglükózidból részleges enzimatis hidrolízissel keletkezik a megfelelő monoglükózid, vagy teljes hidrolízissel az aglükon.

Ezzel az elgondolással összhangban, az 5- és 4'-glükózidok ritka előfordulásának magyarázatát a részleges hidrolízisnél mutatkozó fokozatos különbségekben kell keresnünk, amint ez az 5-glükózidok esetében elméletileg és kísérletileg indokoltnak látszik.

#### IRODALOM:

1. G. Zemplén, R. Bognár und L. Mester: Berichte 75, 1432 (1942).
2. G. Zemplén und L. Mester: Berichte, 75, 1289 (1942).
3. G. Zemplén, R. Bognár und I. Székely: Berichte, 76, 386 (1943).
4. G. Zemplén und L. Mester: Berichte, 76, 776 (1943).
5. Reichel: Annalen 553, 98 (1942).
6. G. Zemplén, L. Mester und É. Kardos: Berichte, 77, 457 (1944).

#### Synthesen von Flavon-Glykosiden mit besonderen Zuckerbindungen.

Die gewöhnliche Stelle der Zuckerbindung in Flavon-Glykosiden ist die Hydroxylgruppe am Kohlenstoffatom 7. Viel seltener sind diejenigen Flavon-Glykoside in denen der Zucker in Stellung 5 oder 4' gekuppelt ist. In der Flavanon-Reihe sind bloss zwei 5-Glykoside bekannt: das Sakuranin und das Salipusposid.

Zur Synthese des Sakuranins gingen wir von dem selben 4'-Methyl-naringenin-glucosid-2' (Chalkon-Form) aus, dessen Hydrierung zur Synthese des Azebotins führte, und das durch alkalische Kondensation aus 2-(Tetraacetyl-glucosido)-4-methyl-phloracetophenon und p-Oxy-benzaldehyd darstellbar ist. Die beim Ansäuern des alkali-



schen Reaktionsgemisches ausgefallene gelbe Gallerte des Chalkons, gibt in Gegenwart von Natriumacetat auf dem Wasserbad erwärmt, das Sakuranin. Ähnlicher Weise wurde die Synthese des Salipurposids aus 2-(Tetraacetyl-glucosido)-4-benzoyl-phloracetophenon und p-Oxy-benzaldehyd durchgeführt.

In der Flavan-Reihe ist bis jetzt nur ein einziges 5-Glykosid bekannt: das Apigenin-glykosid der *Amorpha fruticosa* L. Durch Bromierung der Hexaacetylverbindung des Salipurposids gewannen wir das krystallisierte 3-Brom-salipurposid-hexaacetat. Die Behandlung der Bromverbindung mit alkoholischer Natronlauge führte zu dem schön krystallisierenden Apigenin-5-glykosid, das in sämtlichen Eigenschaften mit dem Apigenin-glykosid der *Amorpha fruticosa* L. identisch ist.

Um einen Repräsentanten der Flavanon-4'-Glykoside kennen zu lernen, haben wir das Sakuranetin-4'-glykosid dargestellt. Wir versuchten p-Oxy-benzaldehyd-glucosid mit p-Methyl-phloracetophenon in alkalischer Lösung zu dem Chalkon zu kondensieren, jedoch ohne Erfolg, da p-Methyl-phloracetophenon sowie Phloracetophenon selbst nach A. Sonns sowie unseren Erfahrungen mit aromatischen Aldehyden zu Chalkonbildung nicht befähigt sind. Deshalb schlugen wir folgenden Weg ein. Wir kuppelten p-Methyl-phloracetophenon mit Acetobrom-glucose in Acetonlösung in Gegenwart von Alkali zu 2-(Tetraacetyl-glucosido)-phloracetophenon-methyleter-(4) und kondensierten es mit p-Oxy-benzaldehyd in stark alkalischer Lösung zu (4'-Methoxy-2', 6'-dioxo-phenyl)-(4-oxy-styryl)-keton-diglucosid-(4, 2'). Das schön krystallisierende, gelbe Chalkon-diglucosid spaltet beim Kochen mit 0,05 proz. Salzsäure den Glucoserest bei 2 ab unter Bildung von Sakuranetin-4'-glucosid.

Letzteres lässt sich in alkoholischer Lösung mit Palladiumkohle glatt zu Isoasebotin reduzieren und gibt bei Säurehydrolyse 4'-Methyl-phloretin oder Asebogenin. Das Chalkon-diglucosid lässt sich durch Erwärmen mit Natriumacetat-Lösung auf dem Wasserbad in wässriger Lösung in Sakuranetin-diglucosid-(5, 4') und bei der Hydrierung in alkoholischer Lösung mit Palladiumkohle in Asebogenin-diglucosid-(4, 2') überführen.

László Mester.

## Az acetilén konduktometrikus meghatározása.\*

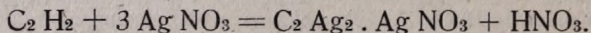
László Antal.

Érk. 1948. II. 4.\*\*

Gyakran fordul elő, hogy valamely gáz acetiléntartalmát rövid idő (2—3 perc) alatt kell meghatározni. Az a követelmény, hogy az elemzés gyors legyen, a legtöbbször nemcsak kényelmi szempont, hanem a feladat természete miatt áll fenn (ipari kemencék gázainak elemzése, gázreakciók kinetikai vizsgálata, stb.).

Az irodalomban számos acetilén elemzési módszert találunk. Valamennyi azon alapszik, hogy az acetilén különböző Ag, Cu vagy Hg sókkal nehezen oldódó acetilideket ad. A csapadékot szűréssel elkülönítjük és gravimetriksan, vagy titrimetriksan mérjük. Ezek a műveletek elég sok időt igényelnek, még akkor is, ha az acetilént titrálással határozzuk meg, mert a csapadékot ebben az esetben is előbb szűrni és mosni kell. Az elemzési idő csökkentése miatt megkíséreltem az acetilén konduktometrikus meghatározását, hogy a csapadék elkülönítése nélkül és a kolorimetrikus méréseknek megfelelő gyorsaság mellett, egyben nagyobb pontossággal is tudjunk acetilént elemezni.

Legelőször *Chavastelon* <sup>(1)</sup> közölte az acetilénnek ezüstacetilid formájában történő meghatározását. A lejátszódó folyamatot a következő egyenlettel jellemzi:



Ebből a továbbiakra nézve csak az a lényeges, hogy az ezüstacetilid mellett salétromsav is keletkezik.

\* Dolgozat a Műegyetem Elektrokémiai Intézetéből.

\*\* Az Ősziöndij Tanácsához benyújtva: 1947. IX. 30.



Kézenfekvő a gondolat, hogy az acetilén mennyiségét úgy is lehetne mérni, hogy a felszabaduló salétromsav mennyiségét határozzuk meg. *Kremann* és *Hönel* <sup>(2)</sup> ezen az alapon kidolgoztak egy módszert, amelynek az a lényege, hogy a salétromsavat megtitrálják. Később *Willstätter* és *Maschmann* <sup>(3)</sup> foglalkoztak a kérdéssel és azt találták, hogy *Kremann* és *Hönel* módszere pontatlan. Ők kétségbevonják, hogy a salétromsav felszabadulása *Chavastelon* fenti egyenlete szerint menne végbe, sőt szerintük a felszabaduló salétromsav mennyisége sem állandó, hanem attól függően, hogy milyen körülmények között játszódik le a reakció, a felszabaduló salétromsav mennyisége 1 és 0,5 mol között ingadozik (1 mol acetilénre vonatkoztatva).

Később *Müller* és *Kumpfmüller* <sup>(4)</sup> kísérelték meg a salétromsavat az ezüstacetilid mellett titrálni. Ők is azt tapasztalták, hogy ha a titrálás eredményéből következtetnek az elnyelt acetilénre, akkor teljesen pontatlan eredményt kapnak.\* <sup>(5)</sup>

Jómagam úgy jártam el, hogy az  $\text{AgNO}_3$  oldatnak megmértem a vezetőképességét, ezután ismert mennyiségű acetilént vezettem az oldatba és a vezetőképességet újból megmértem. Ezt az eljárást ugyanannál az oldatnál többször megismételtem. Azt tapasztaltam, hogy a vezetőképeség megváltozásából — ha csak ezüstnitrát vizes oldatával dolgozunk — nem lehet megállapítani az elnyelt acetilén mennyiségét, mert az egymásután kapott értékek — azonos mennyiségű acetilénre vonatkoztatva — állandóan és szabálytalanul csökkennek.

Tekintettel arra, hogy semmi okunk nincs azt feltételezni, hogy az acetilénnek *Ag sóval* lejátszódó reakciója szabálytalanul folya le, arra kell gondolni, hogy az eredményeket másodlagos jelenség befolyásolja.

Ezek után úgy folytattam a kísérleteket, hogy az  $\text{AgNO}_3$ -ot nem egyedül, hanem mindig valamilyen más vegyülettel együtt használtam. A nagyobb molekulájú nem-elektrolit vegyületek-, vagy gyenge elektrolitok egész sorát próbáltam ki. Azt találtam, hogy ha az  $\text{AgNO}_3$ -hoz egy kevés *glükózt* adunk, akkor az oldat vezetőképesség változása mindig arányos az elnyelt acetilén mennyiségével. Legcélszerűbbnek mutatkozott  $10 \text{ cm}^3$  5/100 n.  $\text{AgNO}_3$  és  $10 \text{ cm}^3$  1%-os *glükóz* elegyét használni.

Megjegyzem, hogy túlságosan eltérített volna célomtól annak a tanulmányozása, hogy ezt a jelenséget mi idézi elő. Megjegyzendő, hogy az irodalomban találunk adatokat arra vonatkozólag, hogy a cukroknak az elektrolitok vezetőképességére különleges hatásuk van.

A továbbiakban tehát az említett  $\text{AgNO}_3$  + *glükóz* elegyet használtam acetilén elemzésére, úgy, hogy ezen az oldaton átbuborékolttam az acetilént és a vezetőképesség változását mértem. A gyakorlati alkalmazásban ennek a módszernek csak az a hátránya, hogy a folyadék nagyon nehezen és lassan nyeli el az acetilént. Valamennyi, a laboratóriumban használatos gázelyelettő edényt alkalmazásba vettem és azt tapasztaltam, hogy bármilyen finom eloszlásban is hozom érintkezésbe a kémszeret az elemzendő gázzal, egyszeri átbuborékoltatásnál mindig jelentős mennyiségű acetilén marad abszorbeálatlanul.

Ezen a bajon úgy segítettem, hogy a kémszerhez jelentős mennyiségű acetont is adtam. Az aceton azonkívül, hogy az acetilén elnyelését gyorsítja, lényegesen növeli az oldat ellenállását. Ez különben előny,

\* *Szabó Zoltán* és *Soós Imre* is ugyanezt a jelenséget észlelték.



mert így töményebb  $\text{AgNO}_3$  oldatot használhatunk. Alább csak azokat a kémszereket közlöm, melyek a gyakorlatban jól beválnak.

Ha az elemzendő gázban kevés az acetilén, —kb.  $3-4 \text{ cm}^3$  — akkor célszerű a következő kémszert használni:  $5 \text{ cm}^3 \text{ n/10 AgNO}_3 + 2 \text{ cm}^3 5\% \text{-os glükóz oldat} + 10 \text{ cm}^3 \text{ aceton}$ . Ha a gázmintában több az acetilén, akkor a következő kémszert készítjük:  $1 \text{ cm}^3 \text{ n. AgNO}_3 + 2 \text{ cm}^3 5\% \text{-os glükóz oldat} + 10 \text{ cm}^3 \text{ aceton}$ . Az eredményeket  $1 \text{ cm}^3$  acetilénre vonatkoztatva, az előbbi kémszernél nagyobb ugrást tapasztalunk a vezetőképességben, mint az utóbbinál és így a pontosság is nagyobb. De az acetilén mennyiségét a töményebb kémszernél is  $\pm 0,1 \text{ cm}^3$  pontossággal tudjuk megállapítani, amint az az alábbi adatokból látható:

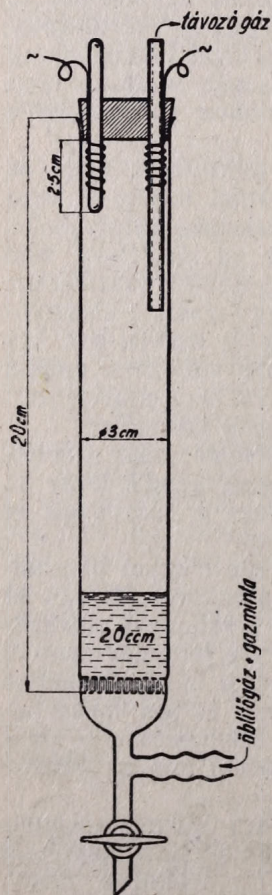
Adagolt acetilén $\text{cm}^3$ -ben:	0,95	3,2	1,3
Ugrás a <i>Kohlrausch</i> -dobon skálárészben:	13	44	17
Ugrás $1 \text{ cm}^3$ acetilénre:	13,7	13,75	13,2

A kísérletek azt mutatták, hogy ha az előbb leírt kémszerek bármelyikén, jénai üvegszűrőn lassú áramban hajtjuk át a gázt, nem marad számottevő acetilén elnyeletlenül. A kémszer elkészítésénél fontos, hogy mind a három oldatot külön palackban tartsuk és csak a használat előtt öntsük össze, mert a *glükóz* lassan redukálja az  $\text{AgNO}_3$ -ot.

A vezetőképesség mérését a közismert *Wheatstone*-híddal végeztem. Áramforrásul  $50$  periódusú váltóáramot és nullműszerül a Műegyetem Elektrokémiai Intézetében a hallgatók gyakorlatainál évek óta működésben lévő varázsszemet használtam. Mérődrótként *Kohlrausch*-féle dobót alkalmaztam.\*

Megvizsgáltam, hogy ezzel a módszerrel végzett elemzést mi zavarja? Itt csak arra kívánok rámutatni, hogy az általam leírt módszer a többi argentometriás módszerrel összehasonlítva, mikor nem használható. Zavar az, ha az elemzendő gáz lúgos, vagy savas gázokat tartalmaz ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}$ , illetve  $\text{NO}_2$ , stb.). Külön kísérleteket végeztem a gáz  $\text{CO}_2$  tartalmára vonatkozólag. Azt találtam, hogy a  $\text{CO}_2$  csak akkor zavar, ha az acetilénhez viszonyítva több, mint kétszeres fölölegben van jelen. Ezeken kívül tekintettel arra, hogy az elektrolit hőfokának  $1^\circ$ -al történő változása a vezetőképesség értékét átlag  $2\%$ -kal változtatja meg, ügyelnünk kell arra, hogy a mérés tartama alatt az elektrolit hőfoka lényegesen ne változzék. A gyakorlatban — ha a gázok szoba-hőfokúak — a hőfok állandóságáról nem kell külön berendezéssel gondoskodnunk, annál inkább, mivel a mérés rövid ideig tart.

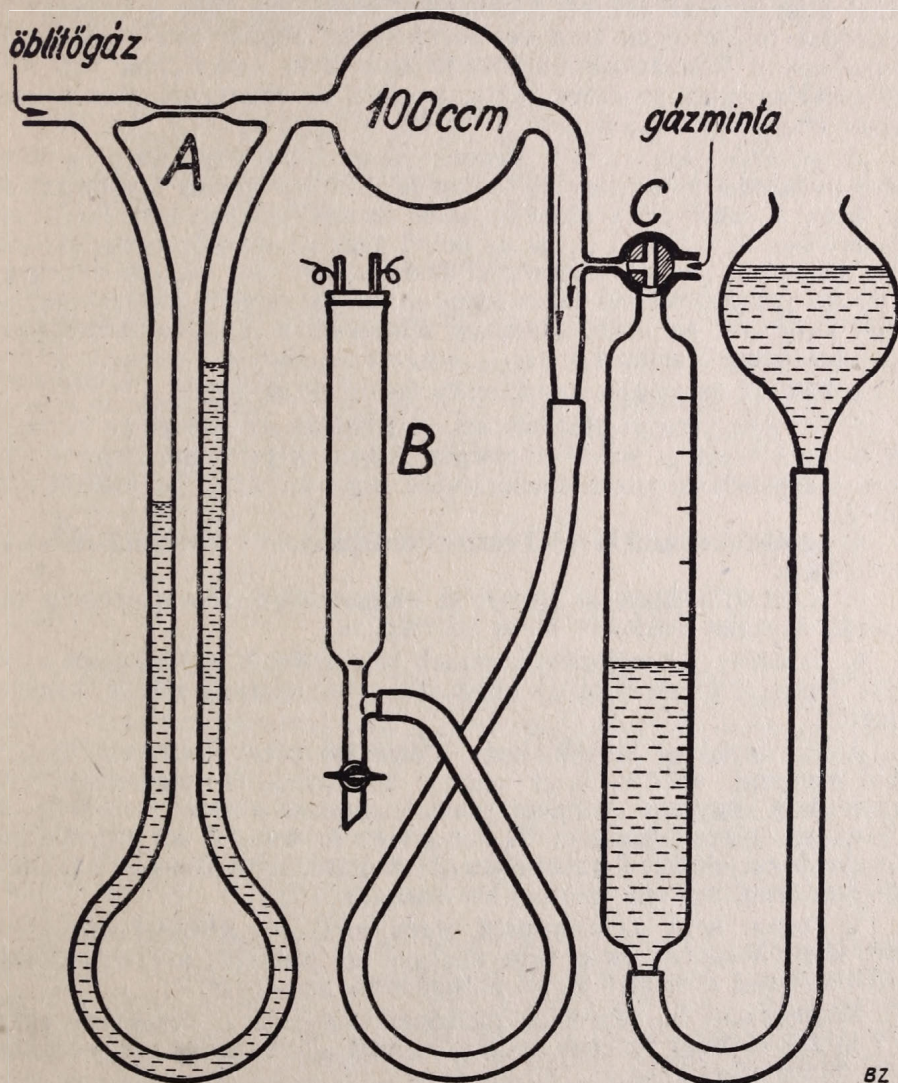
A *gyakorlati kivétel*. A gyakorlati megvalósításnál az a szempont vezetett, hogy lehetőleg



\* Nullműszerként egyszerű telefont is használhatunk.



egyszerű és olcsó vezetőképességi edényt szerkesszék, nehogy a bonyolult megoldás a módszer gyorsaságát, a drága kivitel pedig az alkalmazását korlátozza.



82

A vezetőképesség mérése és a gáz elnyelése ugyanabban az edényben történik, amelynek vázlata a mellékelt rajzon látható. Az edény a 6bG2 mintájú jénai üvegszűrőből igen kis átalakítással könnyen elkészíthető. A gázbevezetés az alsó oldalsó csövön át végezhető. A kémszert felülről ráöntjük az üvegszűrőre és az edényt gumidugóval bedugjuk. A gumidugóban egy hosszabb, a gáz elvezetésére szánt csövet és egy



rövidebb üvegbotot találunk. Ezeken helyezzük el az elektródokat, még pedig úgy, hogy mintegy 1 mm. átmérőjű ezüstdrótból közel 8 cm. hosszú darabot rácsavarunk az üvegbotra is, és a gázvezető üvegcsőre is. A gázabszorpció az ábrán rajzolt helyzetben megy végbe. Ezután 180 fokkal átfordítva az edényt, a gumidugó kerül alul, mire a kémszer az elektródok terébe ömlik és a vezetőképességet rögtön mérhetjük is. Az elemzéshez a *Wheatstone*-híd alkatrészein kívül szükségünk van még egy acetilénmentes, semleges gázra, amellyel az elemzendő gázt bemossuk az elnyelő folyadékba.

*Az elemzés menete.* — 1. Megindítjuk az öblítő gázt, hogy az üveg-szűrő nyílásaiba a kémszer ne tudjon felülről befolyani és így meggátoljuk, hogy a szűrő alatti térbe folyadék jusson. Megjegyzem, hogy legcélszerűbben úgy járunk el, ha az öblítő gázt az elemzés egész tartama alatt állandóan, azonos sebességgel áramoltatjuk. Így elérjük azt, hogy az öblítő gáz kezelésével nincs külön gond és minden elemzés ugyanannyi ideig tart. Az öblítő gáz-áram sebességét a 2. képen A-val jelzett gáz-sebességmérő mutatja.

2. Felülről beöntjük a kémszert és bedugjuk az edényt.

3. Egy-két percnyi átöblítés után átfordítjuk az edényt és megmérjük a tiszta kémszer vezetőképességét. Ajánlatos ezt a műveletet 1 perc múlva megismételni annak ellenőrzésére, hogy ugyanazt az értéket kapjuk-e?

4. Az öblítő gázzal — a C csap elfordításával — bemossuk az elemzendő gázt.

5. Ismét átfordítjuk az edényt és megmérjük a vezetőképesség változását. Abszolút értékekre nincs szükségünk!

6. Az edényt visszafordítjuk eredeti helyzetébe és ezáltal újabb elemzésre kész. A meghatározást mindaddig folytathatjuk, míg a kémszer kimerült.

A mondottakból kitűnik, hogy különböző gázmintákat egymásután lehet elemezni, anélkül, hogy oldatot cserélnénk. Természetesen arra ügyelni kell, hogy egy gázminta átbuborékoltatása a kémszeren és az öblítő gázzal végzett átmosás tökéletes legyen, nehogy az egymásután következő gázmintákból valamelyes visszamaradjon a kémszer előtt lévő csővezetékben. Így egy elemzés kb. 3 percig tart.

7. Fontos, hogy az elemzések végén, amikor a kémszer már kimerült, vagy hosszabb ideig nem akarunk új elemzést végezni, először  $\text{HNO}_3$ -al, majd desztillált vízzel jól kimossuk az edényt.

Megjegyzem, ha nem állna rendelkezésünkre jénai üvegcsűrő, akkor úgy járunk el, hogy az elemzendő gázmintát a kémszerrel zárt edényben 2—3 percig rázogatójuk.

### Összefoglalás.

Az acetilén konduktometrikus mérése  $\text{AgNO}_3$ , glükóz és acetonból álló kémszerrel történik. A gázabszorpciót és a vezetőképesség mérését ugyanabban az edényben végezzük. Az elektródok ezüstdrótból készülnek és a mérés *Wheatstone*-híddal történik. Az elemzés ideje kb. 3 perc, hibahatára  $\pm 0,1$  cm.<sup>3</sup>



Ez a dolgozat a *József Nádor Műegyetem Elektrokémiai Intézetében* magyar állami belföldi kutató ösztöndíj támogatásával készült. Ezúton is hálás köszönetemet fejezem ki az ösztöndíjért az *Ösztöndíjtanácsnak*, *Lányi Béla* műegy. ny. r. tanár úrnak pedig szíves útbaigazításaiért mondom köszönetet. A rajzok elkészítéséért *Baka Zoltán* szig. gépészmérnök úrnak tartozom köszönettel.

## IRODALOM:

1. R. Chavastelon: Compt. rend. 125, 245 (1907).
2. R. Kremann és H. Hönel: Monatshefte für Chemie, 34, 1089 (1913).
3. R. Willstätter és E. Maschmann: Berichte, 53, 939 (1920).
4. R. Müller és H. Kumpfmüller: Zschr. für Elektrochemie, 34, 71 (1928).
5. Z. Szabó és I. Sós: Zschr. für anal. Chemie, 126, 221 (1943).

## Summary.

The author describes a rapid determination of acetylene by the conductometric method.

The reagent for absorption of acetylene consists of a mixture:  $\text{AgNO}_3$  + glucose + + acetone. The absorption of this gas and the measurement of conductivity takes place in the same vessel. The electrodes are made of silver wire and Wheatstone's bridge is employed for the measurement. Samples of different gases can be analyzed with the same reagent one after the other. One analysis takes about 2—3 minutes. The margin of error is  $\pm 0,1 \text{ cm}^3$ .

*Antal László.*

## Brazilin és szantalin mint oxidimetriás indikátor.\*

*Bitskey József és Petrich Károly.*

Érk.: 1944. VII. 7.

A lúgos n/10-nátriumhipoklorit oldattal végzett titrálás karminsav-indikátor alkalmazásával pontos értékeket szolgáltat. Az indikátor azonban az egyenértékpontban nem pillanatszerűen színtelenedik el, hanem egy fél perc alatt. Ez a körülmény ösztönzött bennünket alkalmasabb indikátorok keresésére.

Ilyenek után kutatva, arra a megállapításra jutottunk, hogy az ismertebb szerves színesanyagok, melyek a hidrogénion-koncentráció, vagy a redox-potenciál változását jelzik, a lúgos hipokloritos oxidációval szemben teljesen érzéketlenek. Ezirányú kísérleteinket 56 mesterséges szerves színezékekkel végeztük el.

Ezzel kapcsolatban meg kell említenünk az indigokarmin alkalmazhatóságára vonatkozó megfigyelésünket. E készítményt ugyanis régebben több szerző is felhasználta a hipoklorit-ion térfogatos meghatározásánál, természetesen savanyú közegben, ahol az a hipoklorit-ion hatására sötétkék színét pillanatszerűen elvesztve, elszíntelenedik. Kézenfekvő volt tehát megkísérelni, hogy az indigokarmin lúgos közegben is felhasználható-e az oxidációs-redukciós egyenértékpont jelzésére. Azt tapasztaltuk, hogy ez a színes anyag, legalább is az a készítmény, melyet használtunk: „Indigcarmin I. a. opt. für Niereninjection, dr. C. Gröbler & Co. Leipzig” — lúgos közegben, amelyben élénk sárgás-zöld színe van, hipoklorit hatására ugyancsak elszíntelenedik. Az elszíntelenedés még

\* Dolgozat a Magyar Pázmány Péter Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Intézetéből.



kevésbé feltűnő, mint a karminsavnál, de határozottan megfigyelhető. Miként az a kísérletek folyamán kitűnt, az elszíntelenedés az egyenérték-pontban következik be.

Az ismertebb mesterséges színezékekkel végzett eredménytelen kísérletezés után arra a gondolatra jutottunk, hogy talán a természetes növényi színezékek sorában fogunk olyanra akadni, amelyik fonomabb molekulaszervezeténél fogva inkább képes elszíntelenedéssel, vagy színváltozással járó oxidációra. Vizsgálódásaink nem maradtak eredmény nélkül, mert sikerült két olyan növényi színezéket találnunk, melyek a lúgos nátriumhipoklorit-oldat oxidáló hatására színváltozást szenvednek. Ezek: a *brazilin* és a *szantalin*.

A brazilin a különböző *Caesalpinia*-félékben, különösen a délamerikai fernambuk-fa gesztjében forduló elő. Irodalmi adatok szerint piros-színű oldata levegőn brazilein-né oxidálódik és sárgaszínű lesz.

Mivel maga ez a színes anyag nem állt rendelkezésünkre, indikátornak alkalmas oldatot a következőképpen készítettünk: 5 g fernambuk-ia forgácsot 50 cm<sup>3</sup> alkohollal 60°-on, kb. 5 percig digeráltunk, majd a folyadékot csepegtető üvegbe szűrtük. Az így kapott oldat szép karmin-vörös volt és hónapokig változatlanul eltarthatónak bizonyult. Alkálilúgokban lilásárnyalatú vörös színe van, mely hipoklorit hatására élénk zöldessárgába megy át. Ez az átmenet hidegben lassú, de 50 C° körüli hőmérsékleten csaknem pillanatszerű és igen jól megfigyelhető.

A szantalin a vörös szantálfa (*Pterocarpus santalinus*) színes anyaga, állítólag két hidroxil- és egy metoxil-gyököt tartalmazó antra-kinon-származék. Az indikátort ismét csak a rendelkezésünkre álló drog-ból készítettük oly módon, hogy 2 g bőrös szantálfaport 50 cm<sup>3</sup> alkohollal 60 C°-on kb. 5 percig digeráltunk, majd a folyadékot csepegtető üvegbe szűrtük. Az így nyert oldat sötét karminvörös színű és ugyan-csak változás nélkül eltartható. Alkálilúgokban liláspiros színe van, mely hipoklorit hatására barnás sárga színbe megy át. A színátmenet ez esetben is csak 50 C°-on jól megfigyelhető.

Sajnos, sem a brazilin, sem a szantalin nem redox-indikátor, hanem molekulái — karminsavéhoz hasonlóan — hipokloritos oxidáció hatására elroncsolódnak.

Méréseinket legtöbb esetben karminsav- és indigókarmin-indikátorokkal is elvégeztük. Indigókarmin-indikátort 0.25 g festéknek 50 cm<sup>3</sup> vízben történt oldásával készítettünk. A tintaszerű indikátor pár cseppje alkálilúgos közegben élénk sárgászöld színt mutat. E szín hipoklorit hatására hidegen lassan, melegen gyorsabban elszíntelenedik. Savanyú közegben szép kék színe, mely hipoklorit hatására pillanatszerűen színtelenedik el, megmarad.

Az indikátorok mérőoldat-fogyasztására vonatkozólag — melynek értékeit az alábbi táblázat tartalmazza — megállapítottuk, hogy az a titrálandó oldat összterfogatától független. Mivel az indikátor színátcsapásához, illetve elszíntelenedéséhez szükséges hipokloritmennyiség nem növekszik arányosan a bemért indikátor mennyiségével, valószínű, hogy csupán a színátcsapás, illetve elszíntelenedés jó megfigyelhetősége végett van szükség a feltüntetett hipoklorit-fogyasztásra.

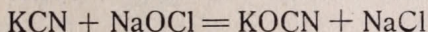
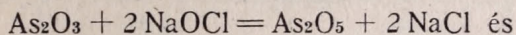
Az indikátor színátcsapásához szükséges mérőoldat-fogyasztást természetesen minden egyes titrálás esetében, mint negatív korrekciót, figyelembe kellett venni.



## Brazilin, szantalin és-indigókarmin indikátorok hipoklorit-fogyasztása.

Lemért n-lúg em <sup>3</sup>	Lemért deszt viz cm <sup>3</sup>	Össz- tér fogat	Brazilin		Szantalin		Indigókarmin	
			indiká- tór csepp	n/10 NaOCl cm <sup>3</sup>	indiká- tór csepp	n/10 NaOCl cm <sup>3</sup>	indiká- tór csepp	n/10 NaOCl cm <sup>3</sup>
10	10	20	1	0·05	2	0·10	1	0·05
10	20	30	1	0·05	2	0·10		
10	40	50	2	0·10	3	0·10	3	0·10
10	90	100	3	0·10	3	0·10		
10	90	100	6	0·15	6	0·15		

Annak megállapítása végett, hogy az indikátorok az oxidációs-redukációs egyenértékpontban jeleznek-e, arzénessav és káliumcianid meghatározásával végeztünk méréseket; ez anyagokat a n/10-nátrium-hipoklorit-oldat az



reakciók szerint arzénessavvá, illetve káliumcianáttá oxidálja és vele közvetlenül titrálhatók. A méréseket — melyeknek eredményeit a karminsav-indikátorral végzett mérések eredményeivel összehasonlítva az

Arzénessav-oldat titrálása n/10-nátriumhipoklorit-oldattal lúgos közegben				
Lemért As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> oldat cm <sup>3</sup>	Fogyott n/10-nátriumhipoklorit-oldat			
	brazilin	szantalin	indigókarmin	karminsav
	indikátorok alkalmazásával cm <sup>3</sup>			
10	9·95	9·96	9·98	9·95
10	9·95	9·96	9·95	9·93
10	9·98	9·95	9·93	9·95
10	9·95	9·95	9·93	9·97
10	9·93	6·92	9·95	9·96
átlag:	9·95	9·95	9·95	9·95
15	14·92	14·92	14·95	14·92
15	14·90	14·88	14·92	14·92
15	14·92	14·92	13·93	14·90
15	14·92	14·92	14·93	14·94
15	14·92	14·92	14·92	14·90
átlag:	14·92	14·91	14·93	14·92
20	19·90	19·92	19·90	19·90
20	19·88	19·88	19·88	19·88
20	19·90	19·92	19·88	19·92
20	19·90	19·92	19·86	19·90
20	19·90	19·92	19·90	19·88
átlag:	19·90	19·81	19·98	19·90



alábbi táblázatokban tüntettük fel — a következőképpen végeztük: a le-mért arzénessav-, illetőleg cianid-oldathoz  $10 \text{ cm}^3$  nátronlúgot adtunk, desztillált vízzel  $50 \text{ cm}^3$  össztérfogatra hígítottuk, majd  $50^\circ \text{C}$ -ra felmele-gítve, két-három csepp indikátor alkalmazásával  $n/10$ -nátriumhipoklorit-oldattal megtitráltuk.

A mérések eredményeiről az arzénessav titrálásánál azt igazolták, hogy az indikátorok színátcsapásával, illetve elszíntelenedésükkel az oxidá-ció-s-redukció-s egyenértékpontot jelzik. A káliumcianid titrálásánál vi-szint feltűnő volt, hogy a karminsavval indikált mérések a többinél ki-sebb értékeket szolgáltatottak. A helyes érték megállapítása céljából a ká-liumcianid-oldat cianid-tartalmát *Liebig* szerint argentometriásan is meg-határoztuk.

Cianid titrálása $n/10$ -ezüstnitrát-oldattal	
Lemért KCN-oldat mennyisége $\text{cm}^3$	Fogyott $n/10$ -ezüstnitrát-oldat mennyisége $\text{cm}^3$
10	1·87
10	1·86
10	1·87
10	1·85
10	1·88
	átlag: 1·87
20	3·75
20	3·74
20	3·74
20	3·72
20	3·74
	átlag: 3·74

Káliumcianid-oldat titrálása $n/10$ -nátriumhipoklorit-oldattal lúgos közegben				
Lemért KCN oldat $\text{cm}^3$	fogyott $n/10$ -nátriumhipoklorit-oldat			
	brazilin	szantalin	indigókanrmin	karminsav
	indikátorok alkalmazásával $\text{cm}^3$			
10	7·48	7·45	7·45	7·25
10	7·48	7·48	7·46	7·25
10	7·46	7·48	7·46	7·26
10	7·48	7·50	7·48	7·25
10	6·50	7·50	7·46	7·26
átlag:	7·48	7·48	7·46	7·25
20	14·95	14·95	14·95	14·62
20	14·97	14·96	14·96	14·58
20	14·97	14·94	14·96	14·60
20	13·95	14·95	14·94	14·60
20	14·96	14·95	14·98	14·61
átlag:	14·96	14·95	14·96	14·60



A cianid-mennyiségnek a hipokloritos- és argentometriás titrálásból kiszámított értékeit összehasonlítva, azt találtuk, hogy a brazilin- és szantalin-indikátorral végzett hipokloritos titrálások eredményei meg- egyeznek az argentometriás titrálások eredményeival, míg a karminsav indikálásával végzett hipokloritos titrálások valóban kisebb értékeket szolgáltatnak:

$$\begin{aligned} 1 \text{ cm}^3 \text{ n/10 -nátriumhipoklorit-oldat} &= 0.003255 \text{ g KCN} \\ 1 \text{ cm}^3 \text{ n/10 -ezüstitrát oldat} &= 0.013022 \text{ g KCN} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{KCN-mennyiség } 20 \text{ cm}^3\text{-ben n/10 AgNO}_3\text{-oldattal} &= 3.74 \cdot 0.013022 = 0.0487 \text{ g} \\ \text{KCN-mennyiség } 20 \text{ cm}^3\text{-ben n/10 NaOCl-oldattal} & \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{brazilin indikálása mellett} &= 14.96 \cdot 0.003255 = 0.0487 \text{ g} \\ \text{KCN-mennyiség } 20 \text{ cm}^3\text{-ben n/10 NaOCl-oldattal} & \end{aligned}$$

$$\text{karminsav indikálása mellett} = 14.60 \cdot 0.003255 = 0.0474 \text{ g}$$

A jelenség valószínű oka az, hogy cianidok titrálásánál a karminsav csak a kísérleti körülmények pontos betartásával (60 C°-on aluli hőmérséklet, kis lúgkoncentráció) jelzi helyesen az egyenértékpontot.

Ezen előzetes kísérletekből megállapítható volt, hogy a hipokloritos titrálásokhoz a brazilin- és szantalin indikátor alkalmasabb a karmin-savnál. Főleg a brazilin-indikátor működik eddigi tapasztalataink szerint kifogástalanul. Színátcsapása igen jól észrevehető és 2—3 másodperc alatt bekövetkezik. A titrálást a két határszín közé eső arányszárga szín elérésekor ajánlatos befejezni, mert ez esik egybe — az indikátor-korrekciónak figyelembevételével — az egyenértékponttal.

#### Brazilin und Santalin als oximetrische Indikatoren.

Es wurden zwei natürliche Farbstoffe zur oximetrischen Indikation in alkalischer Lösung als geeignet gefunden: das Santalin und Brazilin. Santalin wurde aus dem Pulver von Santalholz, Brazilin aus den Teilchen (forgács?) von Fernambuk-Holz durch Alkohol extrahiert. Beide zeigten den Endpunkt der Hypochlorittitration bei Temperatur von 50—60 C Grad. Die Übergangsfarbe beider sind: rot-gelb.

Die Verwendbarkeit beider Indikatoren wurden durch Titrationen von Arsenigen-säure festgestellt.

Indigokarmin könnte als oxydimetrischer Indikator ebenfalls benutzt werden. Übergangsfarbe belblich grün-frablos.

József Bitskei und Károly Petrich.

### Hőszigetelő azbeszt bevonat készítése.

Baskai Ernő.

Érk.: 1944. VIII. 13.

A meleg elvezetődésére alkalmas üveg vagy fém felületeket, pl. frakcionáló lombik nyakát és kivezető csövét, vagy valamely olajfürdő bádog-tartályát stb., hőszigetelés céljából azbeszt borítással szokás ellátni. Ezt rendszerint akként készítik, hogy a szóbanforgó készülékrészre egy menet azbesztlemezt tekercselnek, amelyet vasdróttal vagy hasonlóval helyenként körül-kötözve rögzítenek.

Mivel az azbesztlap merev, rosszul hajlik. Ezért feltekercselésekor sokhelyütt megtörik és a felszínhez csak néhol simul. Ennek megfelelően hőszigetelő képessége javarészt kihasználatlan marad. Jól tapadó réteget annakidején a következőképen készítettem.<sup>1</sup>

Azbesztlemezt tálcára fektetve kevés vízzel beáztattam, majd a megpuhult és szinte kenhető anyagot a megvédeni szánt felületre terítettem. Az itt-ott fedetlenül maradt közökbe kis nedves azbesztdarabkákat tapasztottam. A már összefüggő bevonatot azután kézzel, ezt követően megnedvesített spatulával elegyengettem. Ekként többé-kevésbé sima,

<sup>1</sup> Magy. Chem. Folyóirat, 1927. (33.) 17 o.



teljesen hézagmentes és jól felfekvő borítás létesült, amelynek végződéseit, pl. valamelyik lombik hasán<sup>2</sup> a spatulya élével egyenesre vágtam. A réteget, — miután a közben helyenként elpiszkolódott borítatlan felületet nedves rongydarabbal tisztára törölgettem, — befejezésül kiszáritottam. Ekkor kemény és ellenálló kéreggá merevedett. Az így készült bevonat, attól eltekintve, hogy a feltekericselt lemezből állónál szebb, a berendezés alakját pontosan követi, amiért is nem eshet le, tehát üzembiztos és hőszigetelő képessége teljes mértékben érvényesül. Így bármilyen, sőt bonyolult alakú edény, pl. Erlenmeyer-lombik, illetve gömbös lepárló-feltét stb. is beborítható. Az azbeszt-réteg természetesen tetszés szerinti vastagságban állítható elő.

A már kész és megszáradt bevonatot híg, mintegy 1%-os vízüveg oldat permittel átitatva keményíthetjük is, amit különösen a szertárban megőrizni kívánt eszközöknél célszerű elvégezni.

### Herstellung eines wärmeisolierenden Asbestüberzuges.

Es wird der Arbeitsgang beschrieben zur Erzeugung eines bei Laboratoriumsapparaten anwendbaren, gut anliegenden wärmeisolierenden Asbestüberzuges aus mit Wasser befeuchteten Asbestfoliebrocken. Der fertiggestellte trockene Überzug kann, zwecks Härtung, nachher mit verdünnter Wasserglaslösung besprüht werden.

Ernő Baskai.

## KÖNYVISMERTETÉS.

**SZERVETLEN MENNYISÉGI ANALÍZIS.** — *Sarudi (Stetina) Imre*, m. kísérletügyi igazgató. — Két kötet, 572 oldal, 1947—48. Szerző kiadása, Szukits könyvesbolt főbörőmánya, Szeged.

Mennyiségi analitikai munkát magyar nyelven ezideig *Lengyel, Plank, Erdey* és most *Sarudi* írtak. — *Lengyel* könyve a millénium évében jelent meg és a vegyész-hallgatók igényeit elégítette ki. *Plank* műve 1941-ben, mint a vegyész-mérnök hallgatók segédkönyve került a piacra. *Erdey* „Térfogatos analízise” a múlt év júniusában hagyta el a nyomdát. Ez utóbbi az egyetemi hallgatóknak és a gyakorlati szakembereknek van szánva.

*Sarudi* nemrégien kiadott mennyiségi analízise az egyetemi hallgatóknak oly fontos súly-szerinti térfogatos elemzési módszereken kívül foglalkozik a gyakorlat embereit érdeklő ötvözet-, ásvány- stb. elemzésekkel is. A mű korszerű és az érdeklődők széles rétegének igényeit tartja szem előtt. Becses tulajdonsága, hogy az egyes eljárások megbízhatóságát számszerűen, tapasztalati adatokkal alátámasztva tárgyalja. Egyik főértéke éppen ez a kritikai szellem. Emellett nyelvezete annyira világos és kifejezőmódja olyan könnyed, hogy az eljárások technikáját tárgyaló fejezeteket még a laboránsok is haszonnal olvashatják.

*Sarudi*, miként azt műve előszavában jelzi, az elméleti részeket *Kolthoff: „Mass-analyse”* c. munkája alapján taglalja. — A redukciós-oxidációs (redox) titrálások magyarázata azonban hiányzik. A második kiadásban bizonyára már erről is szó esik.

A súly-szerinti elemző részben (8—224. o.) az általában előforduló ionok megbízható meghatározására és kimutatására alkalmas módszereket találjuk. Egy-egy ionnal kapcsolatban több eljárást ismertett a szerző. A szerves lecsapószerke, mint kupferon, oxin, stb. főbb alkalmazásán kívül még néhány elektro-gravimetriás módszer is megtalálható még e részben. A térfogatos elemzés tárgyalásakor (224—414. o.) a közömbösítésen, csapadék-képződésen és redox-folyamatokon alapuló titrálásokat olvashatjuk. Ellenben hiányzanak a potenciométeres titrálás menetét érzékeltető példák.

A mű további részében néhány fontosabb anyag, illetve anyagcsoport elemzésének ismertetése következik. Itt, az ivóvíz, a műtrágya és a növényi hamu elemzés módjainak ismertetésénél a szerző főként a Mezőgazdasági Vegykísérleti Állomások igényeire volt tekintettel. Végül az ásványok és az ötvözetek elemzés módjainál több üzemi, térfogatos eljárás ismertetése csak emelte volna a mű értékét.

Mindent egybevetve, ma, amikor a külföldi könyv csak nehezen hozzáférhető, és amikor egyre fejlődő vegyészeti iparunk folytán a mennyiségi elemző szakkönyv-szükséglet megnőtt, *Sarudi* jól sikerült műve hiányt pótol.

Rázsó László.

<sup>2</sup> L. az id. h. 2.-ik képét.



## A Chemiai Szakosztály működése 1945—47 között „Magyar Kémikusok Lapja” hasábjain.

Mindaddig, amíg a *Magyar Chemiai Folyóirat* újbóli megjelenése lehetővé vált, a *Szakosztály* működéséről testvérlapunk, a *Magyar Kémikusok Lapja* adott hírt.

A szakosztályi ülések időpontját a következő számainak borítékán közölte: I. évf. (1946), 3. és 4. sz.; II. évf. (1947), 3. és 5. sz.

A *Magyar Természettudományi Társulat Chemiai Szakosztályának Közleményei* című rovatában pedig az alábbi közlemények, közlendők és elhangzott előadások jelentek meg:

*Schulek Elemér és Rózsa Pál*: A titrálás végpontjának felismerése nagyobb folyadékmennyiségek esetén. I. (1946), 49. o.

*Schulek Elemér*: Felhívás és kérelem. I. (1946), 49. o.

*Kőrösy Ferenc*: Készülék hőérzékeny anyagok vákuumdesztillálására. II. (1947), 59. oldal.

*Bognár Rezső*: Az antoxantin-glükozidok. II. (1947), 104. és 122. o.

*Schulek Elemér*: Újabb adatok a jodid- és a bromid-ion jodometriás mikro-meghatározásához. II. (1947), 470. o.

*Vándor József*: Az anabazin fizikai-kémiai vizsgálata különös tekintettel egy új állapotegyenletre. III. (1948), 337. o.

A szíves támogatásért a *Chemiai Szakosztály* ezúton is hálás köszönetet mond a *Magyar Kémikusok Egyesületének*, elnökének, *dr. Csűrös Zoltánnak*, a Műgyetem Rector Magnificusának és az *Egyesület* főtitkárának, *dr. Erdely-Gruz Tibor* egyetemi tanár úrnak.

B. E.

### Jelentés a Magyar Természettudományi Társulat Chemiai Szakosztályának 1946. évi április hó 30-án, és június 25-én tartott 343. és 344. előadó üléséről.

343.

Az ülésen *Bognár Rezső*: „Az antoxantin-glükozidok” címmel tartott előadást.

A nagy tetszéssel fogadott összefoglaló ismertetésben a Műgyetem Szerves Kémiai Laboratóriumában kidolgozott szintetikus módszereket és az antoxantin-glükozidok szerkezeti összefüggéseit vázolta, megjelölve a további vizsgálatok tervbe vett menetét.

*Müller Sándor* felhívja a figyelmet arra, hogy a Zemplén-laboratórium ezen munkái külföldi viszonylatban is alapvető fontosságúak, mert ebben a vegyületcsoportban általánosan használható szintetikus módszerek nem voltak ismeretesek.

M. S.

344.

Az ülésen a következő előadások hangzottak el:

*Tolnay Pál*: A dohánylevél klorofilj tartalmának meghatározása.

*Müller Sándor*: A metanetol szerkeszte.

*Müller Sándor* előadásához *Zemplén Géza* szólt hozzá.

M. S.

### Jelentés a Magyar Természettudományi Társulat Chemiai Szakosztályának 1947. évi február hó 25-én, március hó 18-án és április hó 22-én tartott 345., 346. és 347. előadó üléséről.

345.

*Gróh Gyula*: „Ammónia illetőleg amino-nitrogén lehasadási sebességének mérése savamidokon, fehérjéken és fehérjék fémkomplexein” címmel tartott előadást. Kimutatta, hogy az aminosav fémkomplexek amino-nitrogénje sok esetben nem hasad le kvantitatíve és ez a jelenség alkalmas arra, hogy az aminocsoportok kapcsolódási viszonyaira következtetéseket lehessen levonni, aminek különös jelentősége van a fehérjék szerkezetének kutatásában. — Az előadást számos hozzászólás követte.

M. S.

346.

*Csűrös Zoltán* előadta: *Csűrös Zoltán, Popper Edit és Sellő István*: „Szelektív katalízis és adszorpció” című együttes munkáját. — A nagy érdeklődéssel és tetszéssel hallgatott előadáshoz *Schay Géza, Kőrösy Ferenc, Buzágh Aladár és Szekeres József* szóltak hozzá.

M. S.

347.

Az ülésen *Buzágh Aladár*: „A gélek morfológiájáról” címmel tartott előadást. — A nagy tetszéssel fogadott előadáshoz hozzászólás nem volt

M. S.



**Jelentés a Magyar Természettudományi Társulat Chemiai Szakosztályának 1947. évi május hó 27-én és október hó 29-én tartott 348. és 349. előadó üléséről.**

348.

Az ülésen az alábbi előadások hangzottak el:

*Kőrös Ferenc:* „Egy új, illékony rézvegyület.”

*Jendrassik Lóránd:* „Életvegytani elemző módszerek.” — Ez utóbbi előadáshoz *Vastagh Gábor* szólt hozzá. M. S.

349.

Az ülésen, amelyen az alábbi előadások hangzottak el, *Kőrös Ferenc* alelnök elnökölt.

1. *Schulek Elemér:* Igen kis mennyiségű bróm és jód kimutatása nagymennyiségű más halogenidek jelenlétében.

2. *Tankó Géza:* A hexozék foszforsav észtereiről. — Hozzászólás nem volt. M. S.

**Jelentés a Magyar Természettudományi Társulat Chemiai Szakosztályának 1947. évi november hó 25-én és 1948. évi január hó 27-én tartott 350. és 351. előadó üléséről.**

350.

*Török Tibor* előadta: Fémötvözetek, szinképelemzések című munkáját. — A nagy tetszéssel hallgatott előadáshoz hozzászólás nem volt. M. S.

351.

Az ülésen *Vastagh Gábor* előadta *Vastagh Gábor* és *Rózsa Pál* együttes munkáját: A növényi élelmiszerek sejtfalának összetétele és változása az emésztés folyamán címmel. — A nagy érdeklődéssel hallgatott előadáshoz hozzászólás nem volt. M. S.

**Jelentés a Magyar Természettudományi Társulat Chemiai Szakosztályának 1948. évi február hó 24-én és április hó 27-én tartott 352. és 353. előadó üléséről.**

352.

Az ülésen az alábbi előadások hangzottak el:

1. *Pais István:* A szulfát-ion gravimetriás meghatározásánál fellépő rendellenességekről.

2. *Schulek Elemér* előadta *Schulek Elemér* és *Rózsa Pál* együttes munkáját: Néhány budapesti termálvíz újabb kémiai vizsgálata címmel.

A nagy tetszéssel hallgatott előadásokhoz hozzászólás nem volt.

M. S.

353.

*Szelényi Tibor* előadta: „Tükörképmagok” szerkezetéről című munkáját. — A nagy érdeklődéssel hallgatott előadáshoz *Barnóthy Jenő* és *Kőrös Ferenc* szóltak hozzá.

**Jelentés a Magyar Természettudományi Társulat Chemiai Szakosztályának 1948. évi június hó 28-án tartott 354. előadó üléséről.**

354.

*Mester László* előadta: Flavonglikozidok szintézise különleges helyzetű cukorkötéssel című munkáját. — A nagy tetszéssel hallgatott előadáshoz hozzászólás nem volt. M. S.

*Schulek Elemér* egyet. ny. r. tanár e Szakosztály elnöke bejelenti, hogy e 354. előadás után a Szakosztály vezetését az új Elnökség veszi át. M. S.

## ZÁRÓSZÓ.

A *Magyar Chemiai Folyóirat* ezúttal, ezzel az LIV. kötetet befejező számmal — minthogy a *Természettudományi Társulat* 1948. évi augusztus hó 25-én megtartott közgyűlésének határozata értelmében megszűnik — *utolsó ízben jelent meg.* Az eredeti magyarnyelvű közlemények innen kezdve a *Magyar Kémikusok Lapja*-ban kerülnek közzétételre, amely folyóirat 1949. évi január hó 1-től kezdődően kibővített terjedelemben lát napvilágot.

A közgyűlés a továbbra is fennálló *Chemiai Szakosztály* elnökévé *Buzágh Aladár* egyet. ny. r. tanárt, titkárává pedig *Benedek Pál* műegyetemi tanársegédet választotta. Dr. Baskai Ernő.

Felelős szerkesztő és kiadó: Dr. Baskai Ernő.

1034. — Műegyetemi Nyomda. Budapest, XI., Budafoki-út 4—6. Felelős: Németh Sándor.

MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADEMIA



## Munkatársainkhoz!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjengősséget. A kéziratokat olvashatóan írják, vagy gépeltessek le a félv egyik oldalának csak egyik hasábjára. A rajzokat legalább háromszoros nagyságban, kemény papírra rajzolják. A kefelenyomatokat haladéktalanul javítsák ki, **de átszővegezés nélkül**. A kéziratot nem küldjük vissza, amiért is arra kérjük t. munkatársainkat, hogy kéziratuk másodpéldányát tartsák kéznél.

**Minden kézírathoz melléklendő a dolgozat tartalmát röviden ismertető idegennyelvű kivonat.**

A szerzők díjtalanul 25 füzetet kapnak. Amennyiben különlenyomatot óhajtanak, a nyomdával, illetőleg a kiadóhivatallal kell érintkezésbe lépniök. A költséget a t. szerzők viselik

Kérjük a t. munkatársakat, hogy a Szakosztály ügyeire vonatkozó bejelentéseket a Szakosztály jegyzőjéhez, Dr. Müller Sándor egyet. c. ny. rk. tanárhoz (Budapest, VIII., Múzeum-körút 4/b., vagy: V., Váci-út 34.), kézírataikat és a kijavított kefelevonatot pedig Dr. Baskai Ernő egyet. nyilv. r. tanárhoz (IV., Szerb-utca 23., vagy: Budafok, Jókai-út 11.) küldjék.

A Chemiai Szakosztály előadó-üléseit (a nyári szünidő kivételével) rendszerint minden hónap utolsó keddjén tartja. Budapesti és környékbeli Tagtársainknak és Előfizetőinknek ezekre az ülésekre külön meghívót küldünk, vidékieknek azonban csak akkor, ha ezt a szakosztályi jegyzőnél bejelentik. Ugyanide jelentendő be az is, ha a Folyóirat, vagy a meghívók küldésében netán zavar mutatkoznék.

### *Az előadások rendje:*

(Kivonat a Szakosztály ügyrendjéből.)

17. Előadást tartani óhajtó tagok az előadás tárgyát legalább tizen-négy nappal előbb a jegyzőnek bejelenteni tartoznak.

18. Vidéki tagok, akik dolgozataikat felolvastatni kívánják, ezt lehetőleg rövid kivonat kíséretében a jegyzőnek küldik, aki e dolgozatot ismertetés céljából a szakosztály valamelyik, az illető tárggyal foglalkozó, rendes tagjának adja át.

19. A napirendre kitűzött előadás rendszerint félóránál tovább nem

tarthat. Nagyobbszabású és kiválóbb érdekű előadásokra az elnök kivételesen hosszabb időt engedhet.

Kívánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

20. Minden előadó köteles előadásának tömött rövidegességgel szerkesztett kivonatát még az előadás estéjén, vagy legkésőbb a következő napon a jegyző kezéhez juttatni, hogy a jegyzőkönyv összeállítása ne késleltessék.



## MÉRNÖKI TOVÁBBKÉPZŐ INTÉZET KIADVÁNYAI:

### VEGYÉSZET:

	Forint
7. <i>Papp F.</i> : Gyógyvízeink és a földtani adottságok. ....	5.—
8. <i>Lengyel</i> : A szabadalom és iparfejlesztő jelentősége. ....	10.—
31. <i>Náray-Szabó</i> : Szerves anyagok röntgenvizsgálata. ....	4.—
35. <i>Müller S.</i> : Lakkipari műgyanták. ....	20.—
36. <i>Erdély</i> : A kátrány feldolgozása. ....	2.—
39. <i>Kabar</i> : A vegyi harc. ....	14.—
40. <i>Förster</i> : A fa vegyi tűzvédelme. ....	13.—
41. <i>Erdey-Gruz</i> : Katalízis. ....	10.—
42. <i>Zombory</i> : Étkezési zsiradékok. ....	4.—
43. <i>Binder-Kotrba</i> : Cukorgyári eljárások. ....	3.—
44. <i>Sólyom</i> : Kaucsuk és műkaucsuk. ....	6.—
45. <i>Vajda</i> : A szűrés és szűrőkészülékek. ....	8.—
46. <i>Gärtner</i> : Dohány és nikotin. ....	4.—
47. <i>Zemplén</i> : Természetes és mesterséges glükózidok. ....	5.—
48. <i>Thamm</i> : Kenőanyagok szabványai; <i>Schulek</i> : Vegyi term. szabv. ....	2.—
49. <i>Pacséry</i> : Mérgező anyagok és porok. ....	6.—
50. <i>Török</i> : Fémötvözetek színeképelemzése. ....	9.—
51. <i>Náray-Szabó</i> : Kristálykémia. ....	34.—
52. <i>Szabó K.</i> : Robbanó anyagok kémiája. ....	5.—
53. <i>Proszk-Erdey-Grúz</i> : Fizikai-kémiai praktikum. ....	60.—
54. <i>Berczely</i> : Derítés és derítőszerek. ....	4.—
55. <i>Petri I.</i> : Sajtoló-porok, sajtoló-anyagok. ....	12.—
56. <i>Sasvári</i> : Fénytani hőmérsékletmérés. ....	12.—
57. <i>Freund</i> : Az ásványolajipar legújabb gyártási módszerei. ....	13.—
58. <i>Telegdy Kováts</i> : Fa- és cirok-cukor. ....	8.—
59. <i>Török</i> : Réz meghatározása az alumíniumban színeképelemzéssel. Összehasonlító próbák nélküli mennyiségi színeképelemzés fényképészete. ....	6.—
60. <i>Hollub</i> : Bőrgyártás. II. átdolgozott kiadás. ....	60.—
61. <i>Plank</i> : Komplex vegyületek. ....	8.—

### VÁSÁROLHATÓK:

a Mérnöki Továbbképző Intézet irodájában  
Műegyetem, Központi épület magasföldszint 75. szám,

Távbeszélőszám: 258—688.

### KÉRELEM.

Nagyon kérjük olvasóinkat, hogy befizetéseikkel tegyék lehetővé a *Magyar Chemiai Folyóirat* legközelebbi kötetének mielőbbi megjelenését. — A f. évi február hó 28-án megjelent szám (L. évi., 141.—152. o.) ára intézményeknek 15, tagoknak 10 ft. A f. évi április hó 26-án megjelent összevont kötet (LI.—LIII., 46. o.) ára intézményeknek 45, tagoknak 30 ft. E legújabb példány ára ugyanígy 45, illetve 30 ft. — Tudjuk, hogy ez olvasóinknak nagy megterhelést jelent. Egyelőre azonban kénytelenek vagyunk ilyen magas összegekkel számítani. Amint anyagi kötelezettségeinknek eleget tettünk, a *Folyóirat* árát azonnal mérsékeljük.

A KIADÓHIVATAL.

Felelős szerkesztő és kiadó: Dr. Baskai Ernő.